



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
COORDENAÇÃO DOS CURSOS DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

COMPLEXOS LUMINESCENTES DE ÍONS LANTANÍDEOS
TRIVALENTES LIGADOS COVALENTEMENTE À SUPERFÍCIE DA
SÍLICA GEL

Aluno: Jandeilson de Lima Moura

Orientador: Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio

João Pessoa

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
COORDENAÇÃO DOS CURSOS DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

COMPLEXOS LUMINESCENTES DE ÍONS
LANTANÍDEOS TRIVALENTES LIGADOS
COVALENTEMENTE À SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL

Aluno: Jandeilson de Lima Moura

Orientador: Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio

Trabalho de conclusão de curso
apresentado a COORDENAÇÃO
DOS CURSOS DE GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA, como requisito
parcial à obtenção do grau de
bacharel em Química.

João Pessoa

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE CIENCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA
COORDENACAO DOS CURSOS DE GRADUACAO EM QUIMICA

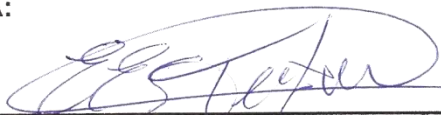
Jandeilson de Lima Moura

COMPLEXOS LUMINESCENTES DE ÍONS LANTANÍDEOS TRIVALENTES LIGADOS
COVALENTEMENTE À SUPERFÍCIE DA SILICA GEL.

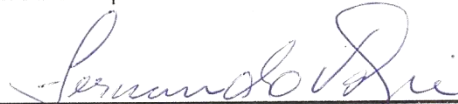
Monografia apresentada à Coordenação do Curso de Graduação em Química
como requisito à obtenção do grau de Bacharelado em Química.

Data da defesa: 31/10/2014

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio - Orientador



Prof. Dr. Fernando José Volpi Eusébio de Oliveira- Examinador-UFPB



Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino- Examinador - UFPB

“Há uma força mais poderosa que o vapor, a eletricidade e a energia atômica: A vontade” – Albert Einstein.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus por ter me dado força e saúde durante toda minha jornada.

A minha família por todo amor, incentivo e compreensão, pois sempre representaram minha base e fonte inesgotável de motivação. Em especial aos meus pais José Nicacio Silva Moura e Rosinete Barbosa de Lima por sempre terem me apoiado mesmo quando partilhávamos momentos difíceis em nossas vidas e também ao meu padrinho Severino Batista de Carvalho por todo incentivo e ajuda no curso de Inglês.

Ao Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio pela orientação, amizade e incentivo diário a pesquisa ao longo de toda graduação.

Ao Prof. Dr. Fernando José Volpi Eusébio de Oliveira por ter guiado meus primeiros passos dentro do laboratório de pesquisa LCCQS como seu orientando, sem sua ajuda, incentivo e amizade não teria tamanho interesse pelo aprendizado diário e pela pesquisa. Muito obrigado.

Ao Prof. Dr. Wagner Faustino de Mendonça pela amizade, discussões diárias e enormes contribuições a este e outros trabalhos.

Aos amigos do laboratório LCCQS, Evandro, Elaine, Gilvan, Haryane, Dariston, Iran, Ingrid, Marcos, Thyago, Handerson, Rômulo, Cristiano, Felipe, Franklin, José Ferreira, Luiz, Katharinne, Jacqueline, Victor Hugo, Hundemberg, João Batista, Jannine, Clarissa, Nathália, Joaldo, Heberty por todos os momentos compartilhados e pela ajuda durante os períodos de dificuldades e em especial a Israel que me auxiliou na síntese do DTPA, Paulo pelas análises de Reflectância e Luminescência, e a Yolanda e Geórgia pelas análises de Infravermelho.

Aos meus amigos de graduação Walter e Hellockston os quais dividiram comigo as tristezas, desesperos, alegrias e as conquistas ao longo do curso e também aos que conquistei na UFPB, em especial Jayne Teodoro, a quem tenho um enorme carinho.

Ao Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito (IQ/USP) pelas medidas de Análise Elementar e ao Prof. Dr. Mário Vasconcelos (LASON) pelas medidas de Infravermelho.

A Universidade pela oportunidade e ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

O presente trabalho reporta a síntese, caracterização e investigação das propriedades luminescentes de complexos de íons lantanídeos Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Eu}$, Tb ou Gd) com o ligante dietilenotriaminopentaacético (DTPA) ligados covalentemente à superfície da sílica gel modificada com o agente sililante N-(3-trimetoxisililpropil)dietilenotriamina (3N) e contendo ligantes β -dicetonados, tais como, 2-tenoiltrifluoroacetato (tta), dibenzoilmetanato (dbm), 2-acetil-1,3-indandionato (acind) e 2-benzoil-1,3-indandionato (bind) como sensibilizadores da luminescência do íon Ln^{3+} , sendo os materiais híbridos denominados Sil3N-DTPALn-dic. Os dados das análises elementares (CHN) evidenciaram a eficiência do processo de funcionalização da sílica gel. Os espectros IV apresentaram as principais bandas características dos grupos funcionais do aminosilano 3N e do ligante DTPA. Após os processos de adsorção dos íons lantanídeos e adição dos ligantes dicetonatos, os novos materiais híbridos exibiram luminescência característica evidenciando assim a transferência de energia intramolecular dos ligantes dicetonatos para o íon Ln^{3+} . A investigação da coordenação dos ligantes dicetonatos aos íons lantanídeos na superfície dos materiais híbridos foi realizada através da presença de uma banda larga nos espectros de reflectância difusa atribuída às transições ($S_0 \rightarrow S_1$) centrada nesses ligantes. O estudo das propriedades fotofísicas dos materiais Sil3N-DTPAEu-dic foi realizado de maneira quantitativa com base nos espectros de absorção, emissão e curvas de decaimento de luminescência, os quais revelaram que a eficiência quântica de emissão (η), os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 e os coeficientes de emissão de Einstein (A_{0J}) são dependentes da natureza dos ligantes orgânicos usados como antenas. Desta forma os materiais contendo os ligantes acind e bind exibiram emissão de cores mais puras quando comparados com os contendo tta e dbm. Para os materiais Sil3N-DTPATb-dic não foi possível observar a emissão de cores proveniente do complexo devido à alta intensidade da emissão oriunda da matriz de sílica funcionalizada.

Palavras chaves: Materiais híbridos, complexos, íons lantanídeos.

ABSTRACT

This work reports the synthesis, characterization and investigation of the luminescent properties of lanthanide ion complexes Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ or Gd) with diethylenetriaminepentaacetic ligand (DTPA) covalently bonded to the silica gel surface modified with N-(3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine (3N) and β -diketonates ligands such as 2-thenoyltrifluoroacetate (tta), dibenzoylmethane (dbm), 2-acetyl-1,3-indanedione (acind) and 2-benzoyl-1,3-indanedione (bind) as sensitizers of Ln^{3+} ion, the hybrids materials were called Sil3N-DTPALn-dik. The elementary analysis (CHN) data demonstrated the efficiency of the silica gel functionalization process. IR spectra showed the main characteristic bands of the functional groups of aminosilane 3N and the ligand DTPA. After the adsorption of the lanthanide and the diketone ligands, the new hybrid materials exhibited characteristic luminescence emission which demonstrates the intramolecular energy transfer from diketone ligands to the Ln^{3+} ion. The investigation of the diketone ligands coordination to the lanthanide ion was performed through the presence of a broad band in the diffuse reflectance spectra attributed to the ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$) transitions centered on those ligands. The study of photophysical properties of materials Sil3N-DTPAEu-dic was performed quantitatively based on the absorption and emission spectra, luminescence decay curves, which revealed that the emission quantum efficiency (η), the intensity parameters Ω_2 and Ω_4 and Einstein emission coefficients (A_{OJ}) are dependent on the nature of the organic ligands used as antennas. Thus the materials containing the acind and bind as ligands exhibited purest emission colors when compared to the ones containing the tta and dbm. For materials Sil3N-DTPATb-dic was not possible to observe the emission colors from the complex due to the functionalized silica gel emission.

Keywords: Hybrid materials, complexes, lanthanide ions.

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	10
1.1. Introdução	10
1.2. Objetivos	12
2.0 REVISÃO DA LITERATURA	13
2.1. Sílica gel – Estrutura e propriedades	13
2.2. Modificação da superfície da sílica gel	15
2.3. Lantanídeos	18
2.3.1. Íons lantanídeos - Transições eletrônicas	18
2.3.2. Estrutura eletrônica dos íons Ln^{3+}	21
2.4. Sílica funcionalizada com complexos de íons lantanídeos	28
3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	29
3.1. Reagentes e Solventes	29
3.2. Ativação da sílica gel	30
3.3. Funcionalização da sílica gel	30
3.4. Síntese do DTPA-DA	31
3.5. Modificação da Si_3N -DTPA	33
3.6. Sínteses dos Ln^{3+} -complexos sobre a superfície Si_3N -DTPA	34
3.6.1. Adição do íon lantanídeo Ln^{3+}	34
3.6.2. Adição dos ligantes “antena” β -dicetonatos	35
3.7. Medidas instrumentais	36
3.7.1. Análise elementar	36
3.7.2. Espectroscopia na região do infravermelho	36
3.7.3. Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis	37
3.7.4. Espectroscopia de luminescência	37
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1. Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio	38
4.2. Espectroscopia na região do infravermelho	39

4.3. Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis	46
4.4. Espectroscopia de Luminescência	50
4.4.1. Espectros de excitação dos materiais híbridos com Eu^{3+}	50
4.4.2. Espectros de emissão dos materiais híbridos com Eu^{3+}	52
4.4.1.2 Parâmetros de intensidades experimentais.....	54
4.5. Espectros de emissão dos materiais híbridos com Tb^{3+}	57
4.6. Diagrama de Cromaticidade para os materiais, $\text{Si}_3\text{N-DTPAEu-dic}$	59
5.0 CONCLUSÕES	61
6.0 REFERÊNCIAS.....	62
7.0 ANEXO A.....	65

1. Introdução e objetivos

1.1 Introdução

Recentemente os materiais híbridos orgânico-inorgânicos vêm atraindo o interesse de pesquisadores de diversas áreas do conhecimento, principalmente os materiais que apresentam propriedades luminescentes. Dentre estes, destacam-se aqueles que exibem luminescência na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (YAN, 2012).

Neste contexto, materiais híbridos contendo compostos de íons lantanídeos trivalentes Ln^{3+} têm recebido uma posição de destaque, devido às suas notáveis propriedades espectroscópicas características tais como, bandas de emissão estreitas, altos valores de tempo de vida e eficiência quântica (KODAIRA, 2003; YAN, 2012). Materiais híbridos contendo Ln^{3+} -complexos são têm sido investigados na literatura e são amplamente empregados nos mais variados campos de estudo desde iluminação, telecomunicações, células solares, biológicas, ambientais e até em fases estacionárias para cromatografia (SANCHEZ, SHEA e KITAGAWA, 2011; WENZEL et al., 1998). Estes novos materiais são capazes de combinar a nível molecular as propriedades espectroscópicas singulares, características destes centros metálicos com as propriedades físico-químicas associadas à matriz inorgânica (CARLOS et al., 2011; WENZEL et al., 1998).

Embora a luminescência represente um dos principais fenômenos que ocorrem em compostos de íons Ln^{3+} , as transições intraconfiguracionais 4f-4f apresentam baixos coeficientes de absorvidade molar, ϵ ($\sim 10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), resultando em uma excitação direta ineficiente (BINNEMANS, 2009; YAN, 2012). Esta dificuldade pode ser contornada pela obtenção de complexos de íons Ln^{3+} com ligantes orgânicos contendo grupos cromóforos, com elevado valores de ϵ , capazes de transferir de maneira eficiente à energia absorvida para o centro metálico. Este processo de sensibilização da luminescência do íon Ln^{3+} foi primeiramente reportado por WEISSMAN em 1942 e é comumente conhecido como “efeito antena”. Dentre os ligantes mais estudados como sensibilizadores da luminescência dos íons Ln^{3+} destacam-se aqueles pertencentes à classe dos β -dicetonatos (BINNEMANS, 2009). Muitos destes

compostos apresentam valores de eficiência quântica de emissão próximos a 90%, tanto em compostos moleculares como em materiais híbridos (TEOTONIO et al., 2008; YAN, 2012).

Dentre os materiais inorgânicos utilizados como suportes na obtenção de materiais híbridos luminescentes de íons lantanídeos a sílica gel (SiO_2) é um dos mais empregado na literatura (PRADO, FARIA e PADILHA, 2005), devido aos seus altos valores de área superficial, resistência mecânica, térmica e facilidade na modificação de sua superfície etc. A síntese de sistemas híbridos pode ser realizada através de diversas rotas distintas: por dopagem da sílica mesoporosa nanoestruturada, pelo processo sol-gel ou através do processo de pós-funcionalização da matriz inorgânica. A escolha de uma rota em particular depende da aplicação a qual o material será destinado.

Na rota de pós-funcionalização, a primeira etapa é descrita pela incorporação do organossilano à superfície da matriz inorgânica, dando origem assim ao sólido funcionalizado. Na segunda etapa o ligante de interesse reage com a matriz inorgânica modificada através dos grupos funcionais da cadeia do organossilano. Uma das principais propriedades desses grupos é a adsorção de íons metálicos, formando complexos covalentemente ligados à superfície do material suporte. Os ligantes aminopolicarboxilatos derivados dos ácidos etilenodiaminotetraacético, EDTA e dietilenotriaminopentaacético, DTPA (FADEYEV et al., 2013), são amplamente utilizados devido às suas capacidades de formarem complexos de altas estabilidades com metais de transição e íons Ln^{3+} .

Apesar dos avanços no desenvolvimento de materiais híbridos orgânico-inorgânicos contendo íons Ln^{3+} , as pesquisas sobre a influência das propriedades luminescentes de Ln^{3+} -complexos ligados covalentemente à superfície da sílica gel funcionalizada com organossilanos e modificada com agentes quelantes fortes e β -dicetonatos são pouco investigadas na literatura. Consequentemente, esta tem sido a maior motivação para o desenvolvimento deste trabalho.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo a síntese, caracterização e investigação das propriedades espectroscópicas de materiais híbridos luminescentes contendo complexos de íons Ln^{3+} covalentemente ligados à superfície da sílica gel modificada com aminosilanos.

1.2.1. Objetivos específicos

- ✓ Ativar e funcionalizar a sílica gel com o organossilano N-(3-trimetoxisililpropil)dietilenotriamina;
- ✓ Obter novos materiais híbridos modificados com o derivado do ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA), a partir da sílica gel funcionalizada;
- ✓ Caracterizar os materiais híbridos através das técnicas de análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho (IV) e espectroscopia de reflectância difusa;
- ✓ Adsorver os íons lantanídeos trivalentes (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}) sobre a superfície da sílica gel modificada com DTPA;
- ✓ Coordenar ligantes β -dicetonatos 2-tenoiltrifluoroacetato (tta), dibenzoilmetanato (dbm), 2-acetil-1,3-indandionato (acind) e 2-benzoil-1,3-indandionato (bind) aos íons lantanídeos adsorvidos sobre a superfície de sílica gel modificada com DTPA;
- ✓ Investigar as propriedades fotoluminescentes dos novos materiais sintetizados através dos espectros luminescentes de (excitação e emissão), eficiência quântica de emissão experimental (η), tempos de vida dos estados emissores (τ) e os parâmetros de intensidade (Ω_i).

2. Revisão da literatura

2.1 Sílica gel - Estrutura e propriedades

O silício constitui um dos elementos encontrados em maiores quantidades sobre a superfície do planeta. Dentre os diversos tipos de materiais de ocorrência natural e de grande importância geológica encontram-se as argilas, as ágatas, o quartzo, as ametistas, as opalas, etc., com destaque, a classe dos silicatos dispõe de cerca de 60% de todo o Si presente na Terra ([PRADO, FARIA e PADILHA, 2005](#)).

O dióxido de silício, SiO_2 , é comumente conhecido como sílica, em termos estruturais pode ser encontrado sob duas formas distintas, cristalina e amorfa, tais como, o quartzo e a sílica gel, respectivamente ([PRADO, FARIA e PADILHA, 2005](#)).

A sílica gel é um polímero inorgânico (ver [Figura 2.1](#)) constituído essencialmente de grupos silanóis geminais Si-OH (1) silanóis vicinais, HO-Si-OH (2) na superfície além de grupos siloxanos Si-O-Si (3) em sua estrutura, sendo os dois primeiros os responsáveis pela reatividade do sólido. Dessa maneira, a formação de novos materiais híbridos a partir da sílica gel, somente é possível devido às suas notáveis propriedades químicas e estruturais, as quais permitem a modificação superficial com uma gama de compostos. Por exemplo, organossilanos comerciais, dotados de grupos funcionais específicos, os quais podem conferir ao material funcionalizado propriedades particulares, aumentando assim a versatilidade do material híbrido em termos de aplicações ([PRADO, FARIA e PADILHA, 2005](#)).

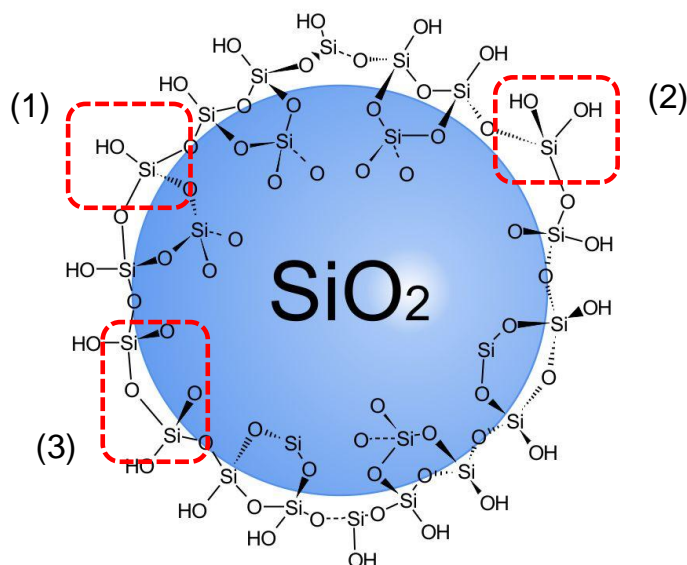


Figura 2.1. Representação da estrutura da sílica gel, ilustrando os grupos silanol geminal (1), silanóis vicinais (2) e siloxano (3). Adaptado da ref. (PRADO, FARIA e PADILHA, 2005).

Este tipo de matriz inorgânica tem despertado grande interesse devido às suas inúmeras vantagens frente a outros materiais, frequentemente utilizados como suportes inorgânicos (ARAKAKI e AIROLDI, 1999). Dentre estas vantagens pode-se citar sua alta estabilidade térmica e mecânica, disponibilidade comercial com alto grau de pureza, dimensões de área e poros variados e baixo custo (PRADO, FARIA e PADILHA, 2005).

No entanto, para aumentar a eficiência das reações de modificação, a sílica gel deve ser submetida a um tratamento térmico prévio, comumente chamado de ativação da superfície. Esse tratamento faz-se necessário para promover a liberação da água de hidratação sobre a superfície do material a qual impede o acesso dos reagentes aos grupos silanóis (Si-OH) (ARAKAKI e AIROLDI, 1999). A Figura 2.2 ilustra o processo de ativação da superfície da sílica gel.

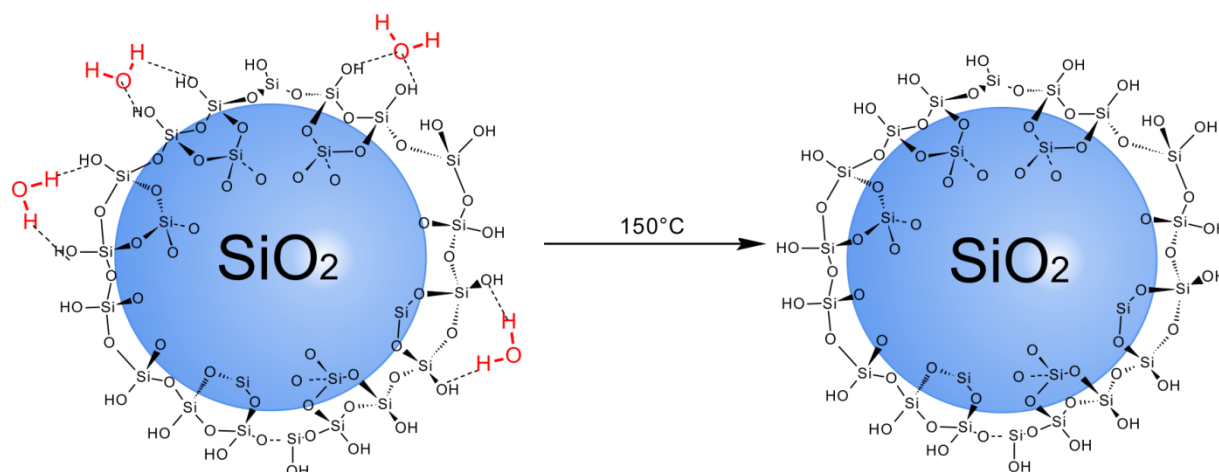


Figura 2.2. Esquema da remoção da água de hidratação da sílica pelo tratamento térmico. Adaptado da ref. (PRADO, FARIA e PADILHA, 2005).

2.2 Modificações da superfície da sílica gel

Ao modificar a superfície de um material, neste caso um polímero inorgânico, almeja-se obter um novo material com propriedades químicas e físicas melhoradas em relação ao material não modificado (ARAKAKI e AIROLDI, 1999).

As reações de modificação podem ocorrer através de duas rotas distintas (Figura 2.3). A rota A é chamada rota heterogênea, a qual é caracterizada por uma etapa de imobilização do organossilano, de fórmula geral $(RO)_3Si(CH_2)_nX$, sobre a superfície da sílica, seguida pela reação de modificação do silano com uma nova molécula de interesse através do grupo funcional presente na cadeia do silano. Enquanto que a rota homogênea B pode ser descrita por uma etapa de modificação do organossilano e posterior reação de ancoramento do mesmo a superfície da matriz inorgânica.

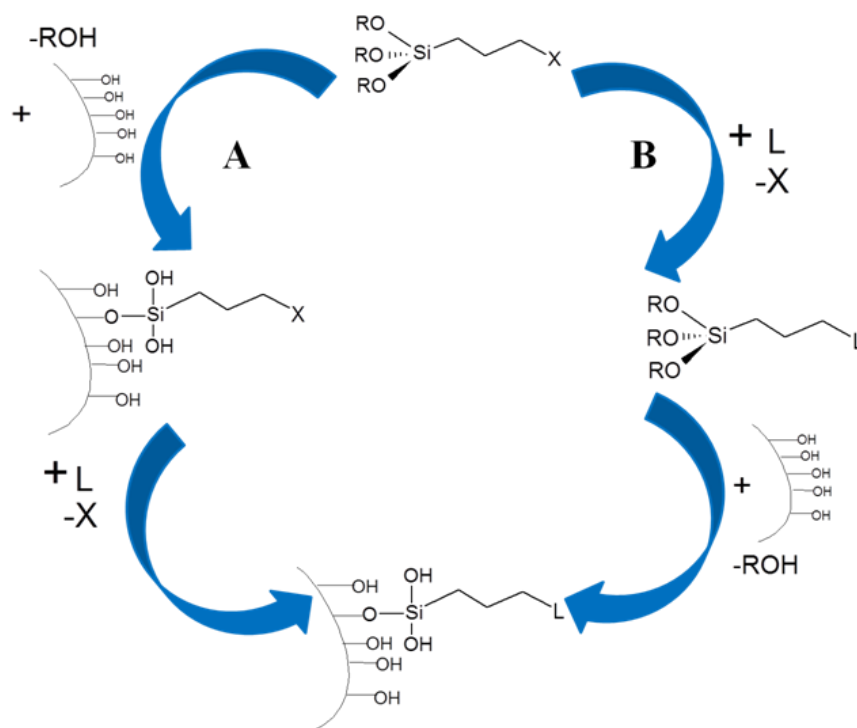


Figura 2.3. Esquema de funcionalização da sílica gel pelas rotas heterogênea (A) e homogênea (B). Adaptado da ref. (ARAKAKI e AIROLDI, 1999).

Os aminossilanos correspondem a uma das classes de organossilanos comerciais que possuem curtas cadeias carbônicas situadas entre os grupos funcionais amino. A Figura 2.4 mostra as estruturas dos aminossilanos comumente empregados nas reações de modificações das matrizes de sílica gel. Os materiais híbridos funcionalizados com aminossilanos têm chamado a atenção de pesquisadores devido às suas altas capacidades de atuarem como adsorventes para vários metais de transição (ARAKAKI e AIROLDI, 1999).

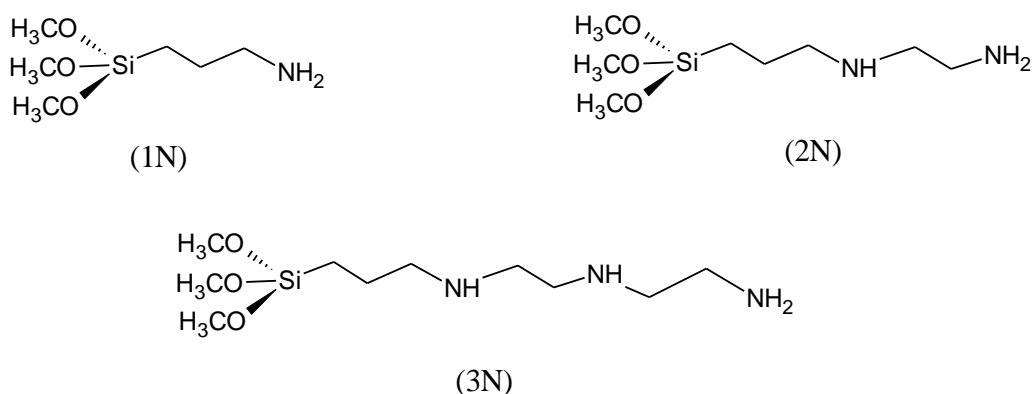


Figura 2.4. Fórmulas estruturais dos organossilanos 3-aminopropiltrimetoxissilano (1N), N-(3-trimetoxissililpropil)etilenodiamina (2N) e N-(3-trimetoxissililpropil)dietilenotriamina (3N).

Estritamente falando a reação de funcionalização da sílica pode ser descrita pela hidrólise dos grupos trialcóxissilano e posterior condensação dos mesmos aos silanóis (Si-OH) disponíveis na superfície da sílica. Desta forma, a imobilização é realizada através de ligações covalentes. Após esta etapa, a matriz é geralmente denominada como organofuncionalizada ou simplesmente funcionalizada.

Ligantes aminopolicarboxilatos tais como os dianidridos de EDTA e DTPA (Figura 2.5) têm sido amplamente empregados em reações com materiais híbridos à base de sílica modificada como silanos (FADEYEV et al., 2013; WENZEL et al., 1998), pois estes são extremamente eficientes no que diz respeito à adsorção de metais de transição e em especial lantanídeos, resultando em complexos de altas estabilidades imobilizados covalentemente sobre a superfície da sílica gel (FADEYEV et al., 2013).

No entanto, quando comparados com complexos Ln^{3+} -EDTA e Ln^{3+} -DTPA, o íon Ln^{3+} não é completamente encapsulado pelo ligante aminopolicarboxilato, pois ao reagir com a matriz inorgânica funcionalizada, este perde habilidade coordenante devido à formação da ligação amida com a superfície do material híbrido e como, consequência, a primeira esfera de coordenação apresenta-se saturada com moléculas do solvente (CHEN et al., 2010; GAO et al., 2011; LIU et al., 2009).

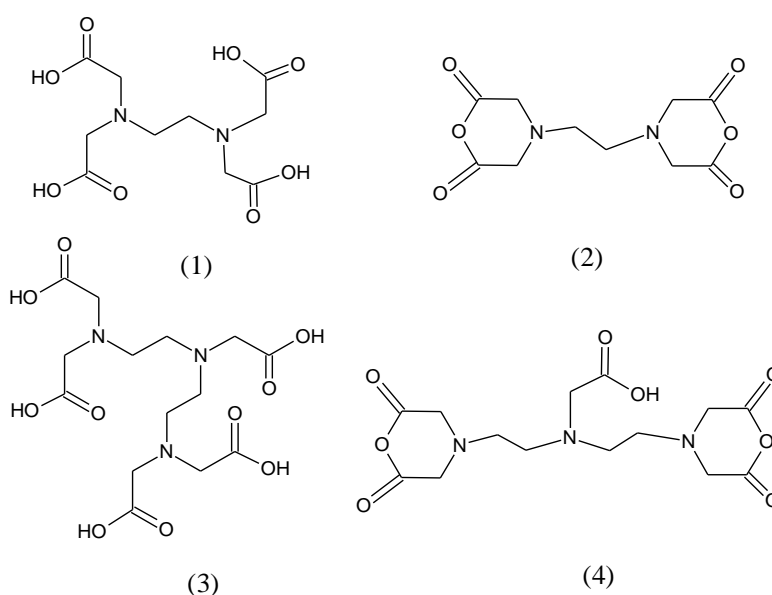


Figura 2.5. Fórmulas estruturais dos ácidos etilenodiaminotetracético (1) e dietilenotriaminopentacético (3) e dos dianidridos de EDTA (2) e DTPA (4).

2.3 Lantanídeos

2.3.1 Íons lantanídeos - Transições eletrônicas

A estrutura eletrônica dos íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) pode ser representada através do preenchimento progressivo dos orbitais 4f, do $4f^1$ para o Ce^{3+} até o $4f^{14}$ para o Lu^{3+} (Tabela 2.1) (BINNEMANS, 2009). Essa série é caracterizada pela diminuição gradual dos raios ao longo do período, comumente chamado de “contração lantanídica”. Este fenômeno é um reflexo da blindagem imperfeita dos elétrons 4f (KALTSOYANNIS e SCOTT, 1999).

Tabela 2.1. Estrutura eletrônica dos íons lantanídeos trivalentes. Adaptada da ref. (BINNEMANS, 2009).

Elemento	Símbolo	Número atômico (Z)	Configuração Ln^{3+}	Estado fundamental
Cério	Ce	58	$[\text{Xe}]4f^1$	$^2F_{5/2}$
Praseodímio	Pr	59	$[\text{Xe}]4f^2$	3H_4
Neodímio	Nd	60	$[\text{Xe}]4f^3$	$^4I_{9/2}$
Promécio	Pm	61	$[\text{Xe}]4f^4$	5I_4
Samário	Sm	62	$[\text{Xe}]4f^5$	$^6H_{5/2}$
Európio	Eu	63	$[\text{Xe}]4f^6$	7F_0
Gadolínio	Gd	64	$[\text{Xe}]4f^7$	$^8S_{7/2}$
Térbio	Tb	65	$[\text{Xe}]4f^8$	7F_6
Disprósio	Dy	66	$[\text{Xe}]4f^9$	$^6H_{15/2}$
Hólmio	Ho	67	$[\text{Xe}]4f^{10}$	5I_8
Érbio	Er	68	$[\text{Xe}]4f^{11}$	$^4I_{15/2}$
Túlio	Tm	69	$[\text{Xe}]4f^{12}$	3H_6
Ítérbio	Yb	70	$[\text{Xe}]4f^{13}$	$^2F_{7/2}$
Lutécio	Lu	71	$[\text{Xe}]4f^{14}$	1S_0

Dentre as diversas propriedades dos íons Ln^{3+} , uma característica que atrai bastante atenção é a pequena extensão radial dos orbitais da subcamada 4f, a qual contém os elétrons opticamente ativos. Devido ao caráter interno dos elétrons 4f, estes são considerados por alguns autores como sendo elétrons do core do átomo, devido à grande quantidade de energia requerida para removê-los (MARTINS e ISOLANI, 2005).

O fato desses íons Ln^{3+} possuírem os orbitais 4f fortemente blindados pelas subcamadas fechadas $5s^2$ e $5p^6$ confere aos mesmos propriedades ópticas únicas. Por exemplo, os espectros de emissão dos compostos desses

íons são caracterizados pela presença de bandas finas associadas às transições intraconfiguracionais 4f-4f (SASTRI et al., 2003). Devido ao efeito de blindagem, os elétrons 4f interagem fracamente com os ligantes, sendo esta interação de caráter não direcional, ou seja, a ligação possui natureza eletrostática e as geometrias dos complexos condicionadas a fatores estéricos. Esse fato, juntamente com os grandes valores de raios iônicos, favorecem a formação de compostos de íons lantanídeos com elevados números de coordenação (NC) variando de 6-12, sendo NC igual a 7, 8 e 9 os mais comuns (MARTINS e ISOLANI, 2005; TEOTONIO, 2004).

As transições observadas em compostos de íons Ln^{3+} , são geralmente classificadas em três tipos, dependendo do tipo de orbitais envolvidos: a) transições intraconfiguracionais $4f^N \leftrightarrow 4f^N$, b) transições interconfiguracionais do tipo $4f^N \leftrightarrow 4f^{N-1}5d$ e c) transições de transferência de carga (CT). As primeiras geralmente exibem larguras da ordem de 2.000 cm^{-1} , porém são mais frequentemente observadas em óxidos inorgânicos, considerando que em compostos de coordenação estas estão geralmente sobrepostas pelas bandas intensas devido às transições $\pi\text{-}\pi^*$ centradas nos ligantes orgânicos. Já as transições de CT podem ocorrer como bandas largas da ordem de 4.000 cm^{-1} em todas as classes de compostos de íons lantanídeos. Do ponto de vista da Teoria de Orbitais Moleculares (TOM) estas transições são originadas a partir da transferência de um elétron situado em um orbital de caráter predominante do ligante para um orbital de caráter predominante do metal (LMCT) ou vice-versa, para o estado de transferência de carga metal-ligante (MLCT) (KODAIRA, 2003).

Atualmente, o mecanismo de transferência de energia intramolecular, ligante orgânico- Ln^{3+} melhor estabelecido na literatura foi proposto por Crosby e Whan em 1961 e pode ser resumindo com base no diagrama apresentado na Figura 2.6 (CROSBY, WHAN e ALIRE, 1961; CROSBY, WHAN e FREEMAN, 1961).

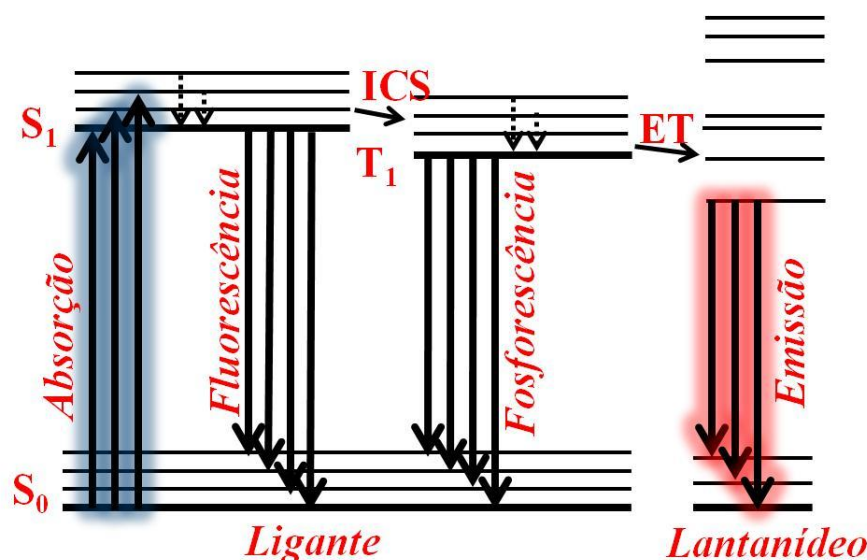


Figura 2.6. Representação esquemática do processo fotofísico em um complexo de íon lantanídeo (III), “efeito antena”, Abreviações: ICS = cruzamento intersistema; ET = transferência de energia; S = singleto; T = tripleto. Linhas verticais cheias indicam transições radiativas; linhas verticais pontilhadas indicam transições não radiativas. Adaptado da ref. (BINNEMANS, 2009).

Através da incidência de radiação eletromagnética no Ln^{3+} -composto, os ligantes orgânicos absorvem energia e são excitados para um determinado nível vibracional do estado singleto excitado ($S_0 \rightarrow S_1$). Em seguida, a molécula sofre desativação molecular pelo mecanismo de conversão interna, para um nível vibracional de menor energia do estado S_1 . Neste ponto o estado singleto excitado pode ser desativado radiativamente para o estado fundamental (mecanismo de fluorescência molecular, $S_1 \rightarrow S_0$) ou pode sofrer um decaimento não radiativo, denominado de cruzamento intersistema, do estado singleto S_1 para o estado tripleto T_1 . Por sua vez, o estado T_1 pode ser desativado radiativamente para o estado fundamental S_0 , (mecanismo de fosforescência molecular do ligante orgânico, $T_1 \rightarrow S_0$). Além disso, o ligante orgânico pode transferir de maneira não radiativa energia do estado T_1 para um nível de energia excitado do íon Ln^{3+} . Após esta excitação indireta por transferência de energia, o íon Ln^{3+} pode sofrer uma transição para o estado fundamental a qual caracteriza a fotoluminescência do íon ou, ainda, este pode ser desativado por processos não radiativos como, por exemplo, acoplamento vibrônico (BINNEMANS, 2009).

2.3.2 Estrutura eletrônica dos íons Ln^{3+}

No caso de íons lantanídeos trivalentes, as estruturas de níveis de energia das configurações $4f^N$ podem ser descritas a partir daquelas dos íons livres no estado gasoso, adicionando a interação do campo cristalino como uma perturbação (KRUPA, 1987; TEOTONIO, 2004). O primeiro caso pode ser expresso através da Equação 2.1.

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - U(r_i)}_{H_0} + \underbrace{\sum_k f_k F^k}_{H_{ER}} + \underbrace{\zeta_f A_{SO}}_{H_{SO}} \quad (2.1)$$

Onde o primeiro termo H_0 representa a energia cinética e potencial coulômbica dos elétrons $4f$ no campo central, o qual depende apenas da parte radial e por isso não provoca desdobramento na configuração $4f^N$.

O termo H_{ER} representa a energia potencial coulômbica de repulsão mútua elétron-elétron, em que f_k descreve a parte angular da interação e sua contribuição pode ser medida através da simetria do sistema. Os parâmetros de Slater, F^k 's (com $k = 0, 2, 4, 6$ para elétrons f ; $k \leq 2\ell$) são geralmente tratados como parâmetros fenomenológicos através de ajustes às energias determinadas experimentalmente (KRUPA, 1987).

A repulsão eletrostática elétron-elétron desdobra a configuração $4f$ em termos espectroscópicos, caracterizados por ^{2S+1}L , em que $2S+1$ é a multiplicidade e L é o momento angular orbital total. Este desdobramento é da ordem de 10^4 cm^{-1} (KODAIRA, 2003; KRUPA, 1987).

A magnitude da interação spin-órbita pode ser representada pelo Hamiltoniano, H_{SO} , onde A_{SO} é a parte angular associada à interação enquanto ζ_f é a constante de acoplamento, geralmente ajustada de acordo com as energias experimentais observadas. Esta interação é responsável pela remoção da degenerescência dos termos, em conjuntos de estados degenerados, os níveis eletrônicos, os quais são rotulados como $^{2S+1}L_J$, J representa o momento angular total, resultado da soma vetorial do momento

angular orbital total (L) como o momento angular spin total S. Esta interação amplia-se expressivamente com o aumento do número atômico (Z). Desta forma esta grandeza, promove desdobramentos da ordem de 10^3 cm^{-1} (KODAIRA, 2003).

Embora o modelo descrito acima (Equação 2.1) expresse corretamente a magnitude dos parâmetros, o mesmo é incapaz de reproduzir os resultados experimentais observados de maneira precisa. Portanto, o $H_{COOR} = H_1 + H_2 + H_3 + H_4$, descreve perturbações adicionais tais como, interação entre configurações de mesma paridade (interação entre dois corpos), interação entre três corpos, efeitos magnéticos além de efeitos de origem relativística como, por exemplo, interação spin-spin e spin-outra órbita. Uma descrição mais detalhada deste conjunto de termos encontra-se disponível na referência (KRUPA, 1987). A Tabela 2.2 apresenta de forma sumarizada a composição paramétrica do Halmitoniano total, H (KRUPA, 1987).

Tabela 2.2 Composição paramétrica do Hamiltoniano.

Interações	Hamiltonianos	Parâmetros	Números Quânticos
Energia cinética dos elétrons <i>f</i> e sua interação coulômbica com o núcleo	$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - U(r_i)$		n, ℓ
Repulsão Eletrônica ($n \geq 2$)	$H_{ER} = \sum_k F^k f_k$	F^k ($k = 2, 4, 6$)	L, S, J
Spin-órbita	$H_{SO} = \zeta_f A_{SO}$	ζ	
Interação de configuração de dois corpos	$H_1 = \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(G_7)$	α, β, γ	
Interação de configuração de três corpos ($n \geq 3$)	$H_2 = \sum_k T^k t_k$	T^k ($k = 2, 3, 4, 6, 7, 8$)	
Efeito magnético devido à interação de configuração	$H_3 = \sum_k P^k p_k$	P^k ($k = 2, 4, 6$)	
Spin-spin e spin-outra órbita	$H_4 = \sum_k M^k m_k$	M^k ($k = 0, 2, 4$)	
Interação do campo cristalino	$V_{CF} = \sum_{k,q,i} B_{q,i}^k (C_q^k)_i$	$B_{q,i}^k$ k, q dependem do sítio de simetria	Γ_i ou μ

O Hamiltoniano responsável pela interação entre o íon lantanídeo e o campo cristalino pode conter componentes pares e ímpares (Equação 2.2), sendo estas últimas, nulas quando o íon Ln^{3+} encontra-se em um centro de inversão. As componentes pares somente são capazes de misturar configurações de mesmas paridades, enquanto que as componentes ímpares podem misturar apenas estados com paridades opostas (MALTA e CARLOS, 2003).

A pequena interação do campo cristalino com os elétrons 4f remove a degenerescência dos níveis do íon livre em subníveis rotulados por $^{2S+1}L_{J(\Gamma_i)}$, de

acordo com a simetria do campo ligante (KRUPA, 1987), a magnitude desta interação gera desdobramentos da ordem de 10^2 cm^{-1} (KODAIRA, 2003).

$$H_{CF} = V_{CF}(\text{par}) + V_{CF}(\text{ímpar}) \quad (2.2)$$

Levando em conta o forte caráter eletrostático da ligação entre o íon Ln^{3+} e o ligante, a componente par do Hamiltoniano do campo cristalino, pode ser representada como segue (MALTA e CARLOS, 2003):

$$V_{CF}(\text{par}) = \sum_{k,q,i} B_q^k (C_q^k)_i \quad (2.3)$$

Em que os parâmetros B_q^k são integrais radiais do campo cristalino e $(C_q^k)_i$ são operadores tensoriais de Racah. Os valores de k derivam de regras de triangularidade nos símbolos 3-j, enquanto que os valores permitidos de q dependem da simetria do campo ligante.

A Equação 2.4 ilustra a componente ímpar de H_{CF} , onde r_i são integrais radiais sobre as coordenadas dos elétrons f, A_p^t ($t = 1, 3, 5$ e 7) são parâmetros do campo cristalino de postos ímpares. Assim como k, os valores de t também são restritos pela paridade e regras de triangularidade envolvendo orbitais f, d e g. Da mesma forma que para o índice q da componente par, p também dependem da simetria do campo ligante. Apenas a Equação 2.4 é capaz de misturar estados de configurações com paridades opostas (MALTA e CARLOS, 2003).

$$V_{CF}(\text{ímpar}) = \sum_{t,p,i} A_p^t r_i^t (C_p^t)_i \quad (2.4)$$

A maior ênfase para o caso dos íons lantanídeos trivalentes európio (Eu^{3+}) e térbio (Tb^{3+}), ocorre devido a seus compostos serem excelentes emissores de cores puras vermelha e verde, respectivamente, e seus espectros de emissão são geralmente dominados pelas bandas finas oriundas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~612 nm) e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (~545 nm) (YAN, 2012). As configurações do primeiro estado excitados desses íons, $4f^55d^1$ e $4f^75d^1$ são aproximadamente 70.000 cm^{-1} acima do estado fundamental (KODAIRA, 2003). A Figura 2.6 representa os diagramas parciais de energia para os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , enquanto as Tabelas 2.3 e 2.4 apresentam as transições características destes centros metálicos, respectivamente.

Ao contrário dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , o estado excitado de menor energia do íon Gd^{3+} encontra-se em aproximadamente 32000 cm^{-1} , estando este acima dos estados tripletos de muitos ligantes orgânicos, os quais geralmente possuem valores entre 13.000 e 26.000 cm^{-1} (BRITO e LIU, 2000) inviabilizando assim a transferência de energia intramolecular destes estados para o íon Gd^{3+} . Consequentemente, os espectros de luminescência de compostos contendo o íon Gd^{3+} são utilizados para investigar as posições dos níveis de energia dos ligantes coordenados aos íons. Este dado é de fundamental importância na interpretação dos processos de transferência de energia intramolecular dos íons Ligante- Ln^{3+} (BUNZLI et al., 2000).

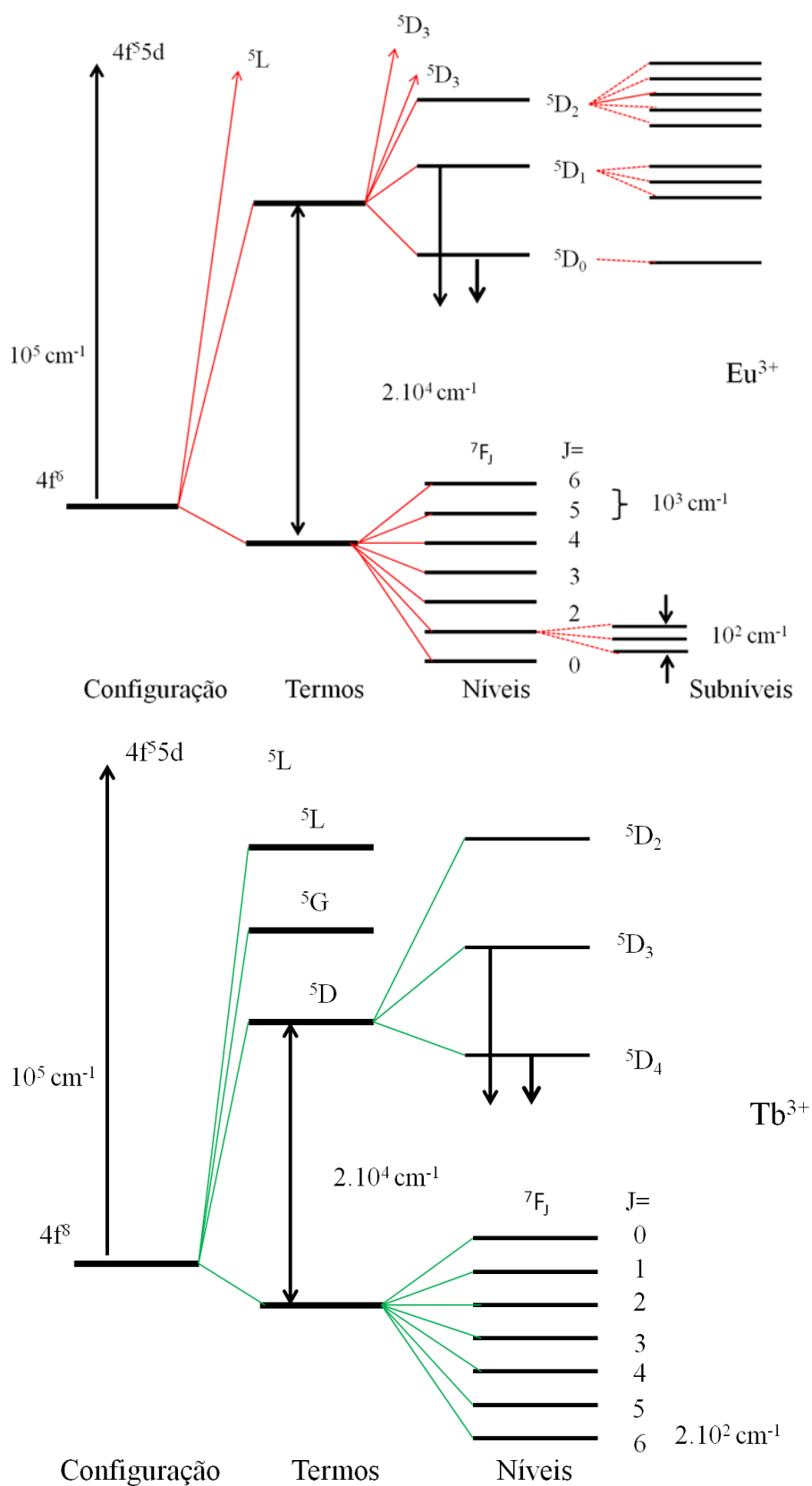


Figura 2.6. Diagramas parciais de energia para os íons Eu^{3+} ($4f^6$) e Tb^{3+} ($4f^8$) mostrando a magnitude relativa das repulsões intereletrônicas, acoplamento spin-órbita e efeitos do campo ligante. Adaptado da ref. (KODAIRA, 2003).

Tabela 2.3 Luminescência característica das transições $^5D_{0,1} \rightarrow ^7F_J$ para complexos de Eu(III)

J	Di. ^a	Faixa (nm)	I ^b	Comentários
<i>Transições de $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$</i>				
0	DE	577-581	(mfc)	Transições não-degenerada (proibida); ganha intensidade através da mistura de J's nas simetrias C _s , C _n e C _{nv}
1	DM	585-600	(f)	Transição permitida; a taxa (A ₀₁) é quase independente do meio
2	DE	610-625	(f-mft)	Transição hipersensível ($\Delta J=2$); ausente se o íon encontra-se em um centro de inversão
3	DE	640-655	(mfc)	Transição proibida, normalmente muito fraca; a mistura de J's adiciona um caráter de DM
4	DE	680-710	(m-s)	Transição sensível ao ambiente do Eu ($\Delta J=4$)
5	DE	740-770	(mfc)	Transição proibida, raramente observada
6	DE	810-840	(mfc)	Transição raramente registrada
<i>Transições de $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$</i>				
0	DM	524-528	(mfc)	Sensível ao ambiente do íon Eu
1	DE	530-540	(mfc)	
2	DE	550-565	(mfc)	

^aCaráter dipolar principal: DE= dipolo elétrico, DM= dipolo magnético.

^bIntensidade: mfc = muito fraco, m = médio, f = forte, mft = muito forte.

Tabela 2.4 Luminescência característica das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ para complexos de Tb(III)

J	Faixa (nm)	I ^a	Comentários
6	480-505	(m-f)	Transição sensível ao ambiente do íon Tb(III)
5	535-555	(f-mft)	Transição de intensidade dominante
4	580-600	(m-f)	Transição sensível ao ambiente do íon Tb(III)
3	615-625	(m)	-
2	640-655	(mfc)	Transição sensível ao ambiente químico do íon Tb
1	660-670	(mft)	Transição sempre fraca
0	675-680	(mft)	Transição sempre fraca

Intensidade: mfc = muito fraco, m = médio, f = forte, mft = muito forte.

2.4 Sílica funcionalizada com complexos de íons lantanídeos

Diante do particular interesse em matrizes à base de sílica, novos materiais híbridos orgânico-inorgânicos contendo Ln^{3+} -complexos são extensivamente explorados (ARMELAO et al., 2007), devido às suas notáveis propriedades ópticas e funções específicas para aplicações em diversos campos do conhecimento, por exemplo, fotônica, eletrônica, catálise, sensores, aplicações biomédicas entre outras (CARLOS et al., 2011; YAN, 2012).

A inserção de Ln^{3+} -complexos pelo processo tradicional de dopagem é comumente realizada em óxidos metálicos mesoporosos, obtendo-se sólidos com altas intensidades de emissão (GUO et al., 2005). Todavia, os complexos ancorados por este método, geralmente, apresentam interações fracas com a matriz, tais como, ligações de hidrogênio e forças de van de Waals, entre as fases orgânica e inorgânica (YAN, 2012). Consequentemente, os complexos são facilmente removidos da matriz quando estes são exaustivamente lavados com solventes.

Entretanto, as aplicações de complexos de íons lantanídeos ainda são condicionadas a baixa estabilidade dos mesmos quando submetidos a condições de altas temperaturas, pressões elevadas ou ainda pela baixa resistência mecânica (YAN, 2012). A síntese de complexos de íons lantanídeos suportados em uma determinada matriz tem sido uma alternativa utilizada para contornar estes problemas (BINNEMANS, 2009; FADEYEV et al., 2013).

O processo sol-gel possibilita à obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos capazes de estabelecer fortes interações entre ambas às fases, tais como ligações covalentes coordenadas, interações ácido/base de Lewis etc (LI et al., 2004). Sua principal vantagem são as condições brandas de temperaturas utilizadas na preparação desses sólidos o que permite a incorporação de moléculas orgânicas. Além disso, o alto grau de homogeneidade na distribuição dos Ln^{3+} -complexos constituem fatores indispensáveis (BINNEMANS, 2009).

Embora o processo sol-gel seja a rota de síntese mais estudada pela literatura devido à sua importância na obtenção de novos materiais híbridos luminescentes, este processo apresenta algumas desvantagens como a perda do ligante durante as etapas de hidrólise e condensação da rede, interação dos

grupos superficiais com o Ln^{3+} , o que pode causar a supressão da luminescência do centro metálico por processos não radiativo. Alternativamente, a rota de pós-funcionalização tem se mostrado viável, através da modificação de uma matriz funcionalizada com ligantes quelantes forte e grupos cromóforos que possam atuar como antenas eficientes, sensibilizando a luminescência do íon lantanídeo.

3. Procedimento Experimental

3.1 Reagentes e Solventes

Os reagentes e solventes empregados na obtenção dos materiais híbridos foram utilizados sem tratamento prévio, com exceção dos reagentes, piridina e anidrido acético os quais foram secos por destilação e posteriormente armazenados em recipiente contendo peneira molecular. Os cloretos de lantanídeos foram preparados a partir de seus óxidos como descrito na referência ([COSTA, 2014](#)), enquanto que os ligantes dicetonatos 2-acetil-1,3-indandionato (acind) e 2-benzoil-1,3-indandionato (bind) foram preparados de acordo com a referência ([FILHO, 2011](#)). A [Tabela 3.1](#) lista todos os reagentes e solventes empregados.

Tabela 3.1. Reagentes e solventes utilizados no presente trabalho.

Substância	Procedência
Sílica gel	Sigma Aldrich
N-(3-trimetoxisililpropil)dietilenotriamina	Sigma Aldrich
1-Metil-2-Pirrolidona	Sigma Aldrich
Piridina	Vetec
Anidrido acético	Vetec
Ácido dietilenotriaminopentacético	Sigma Aldrich
2-Tenoiltrifluoroacetato	Sigma Aldrich
Dibenzoilmetanato	Sigma Aldrich
Bicarbonato de sódio	Vetec
Álcool etílico	Tedia
Óxido de Európio (99,999%)	Sigma Aldrich
Óxido de Gadolínio (99,999%)	Sigma Aldrich
Óxido de Térbio (99,999%)	Sigma Aldrich
Éter etílico	Synth

3.2 Ativação da sílica gel

A ativação da sílica gel, com a finalidade de remover água adsorvida fisicamente, foi realizada através do seu aquecimento à temperatura de 423 K sob pressão reduzida, durante um período de 12 horas (ARAKAKI e AIROLDI, 1999).

3.3 Funcionalização da superfície da sílica gel com o organossilano N-(3-trimetoxisililpropil)dietilenotriamina (3N)

A etapa de funcionalização da sílica gel foi desenvolvida seguindo uma rota heterogênea. Nesta rota, aproximadamente, 38 mmol do organossilano 3N foram adicionados a uma suspensão de 10 g de sílica gel ativada em 100 mL de tolueno contidos em um balão de fundo redondo com três bocas. O sistema reacional foi mantido sob agitação mecânica durante 24 h, atmosfera de

COC(=O)C=C

3.4.1 Síntese do DTPA-DA

31

reacional permaneceu sob agitação magnética por 24 h. A [Figura 3.3](#) mostra o sistema empregado na preparação do dianidrido de DTPA (DTPA-DA).

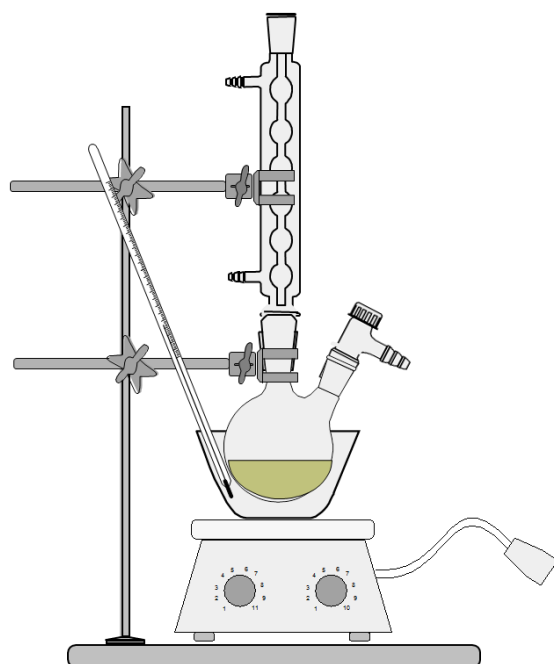


Figura 3.3. Sistema utilizado na preparação do DTPA-DA.

Ao término da reação o produto foi filtrado e lavado com cerca de 100 mL de anidrido acético e 50 mL de éter etílico. É importante ressaltar que o sistema foi mantido sob fluxo de nitrogênio durante o processo de filtração até o sólido ser transferido para um recipiente adequado. A [Figura 3.4](#) ilustra o procedimento base para a síntese do DTPA-DA.

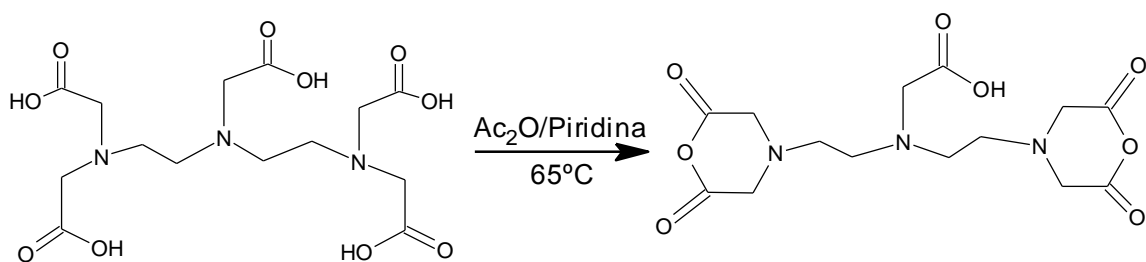


Figura 3.4. Procedimento utilizado na síntese do DTPA-DA. Adaptado da ref. (ARDESTANI et al., 2009).

3.5 Síntese da Sil3N-DTPA

A matriz híbrida Sil3N-DTPA foi preparada a partir da reação de acoplamento do DTPA-DA sobre a superfície da matriz de sílica funcionalizada Sil3N. Tomando-se um balão de fundo redondo com três bocas, foram adicionados cerca de 30 mL de 1-metil-2-pirrolidona e 10 mL de piridina. Após a mistura dos solventes, adicionou-se cerca 500 mg de Sil3N e o sistema permaneceu sob agitação mecânica durante 24 h à 60 °C e fluxo constante de N₂, o material resultante foi denominado Sil3N-DTPA. O número de mols de DTPA-DA adicionado ao sistema foi baseado na quantidade de nitrogênio presente na superfície da matriz Sil3N-DTPA, determinada por análise elementar. Desta forma, a fim de garantir a máxima quantidade de grupos modificados, o dianidrido foi adicionado em um excesso de cinco vezes em relação ao número de mols de nitrogênio da cadeia. A [Figura 3.5](#) ilustra o sistema utilizado para a síntese, enquanto a [Figura 3.6](#) mostra o esquema da reação entre Sil3N e o DTPA.

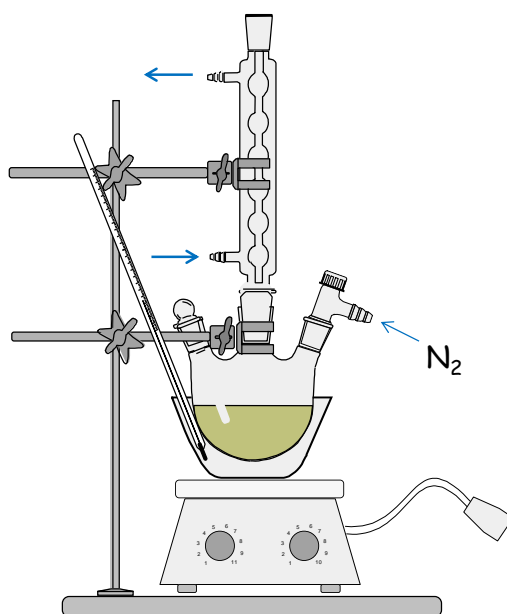


Figura 3.5. Sistema utilizado na preparação da matriz Sil3N-DTPA.

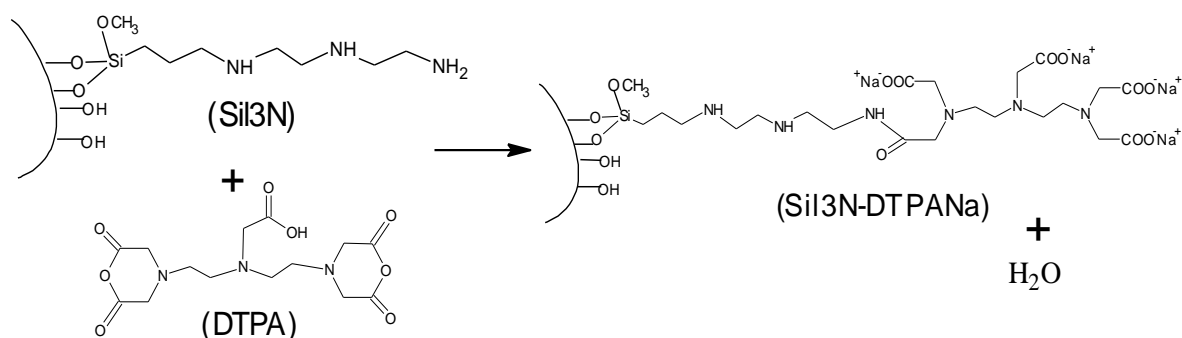


Figura 3.6. Esquema reacional da modificação da matriz Sil3N com o DTPA-DA.

Ao término da reação, com o sistema ainda sob agitação foram adicionados 10 mL de água deionizada, permanecendo nestas condições durante 40 min, seguida da adição de 20 mL de uma solução NaHCO₃ 10⁻² mol L⁻¹. O sistema permaneceu sob agitação por mais 20 min, com a finalidade de promover a desprotonação dos grupos carboxilas e assim favorecer a formação do sal de sódio.

Após esse período, o sólido resultante foi filtrado sob pressão reduzida, lavado subsequentemente com diversas porções de NaHCO₃ 10⁻² mol L⁻¹, água e etanol anidro. Posteriormente foi seco por 12 h a 50°C, a matriz final foi denominada de Sil3N-DTPANa.

3.6 Sínteses dos complexos de íons lantanídeos sobre a superfície da sílica gel

3.6.1 Adsorção do íon lantanídeo Ln³⁺

Após a síntese da sílica organofuncionalizada Sil3N-DTPANa, como descrito no item 3.5, os íons Eu³⁺, Gd³⁺ e Tb³⁺ foram adsorvidos através da adição de aproximadamente 0,5 g desses materiais em 100 mL de uma solução etanólica de LnCl₃.6H₂O 0,01mol.L⁻¹. O sistema permaneceu sob agitação mecânica por 24 h a temperatura ambiente. Os materiais obtidos foram filtrados, lavados com etanol e seco sob pressão reduzida. Estes foram denominados por Sil3N-DTPAEu-H₂O, Sil3N-DTPAGd-H₂O e Sil3N-DTPATb-H₂O. A [Figura 3.7](#) apresenta o processo de adsorção do íon Ln³⁺.

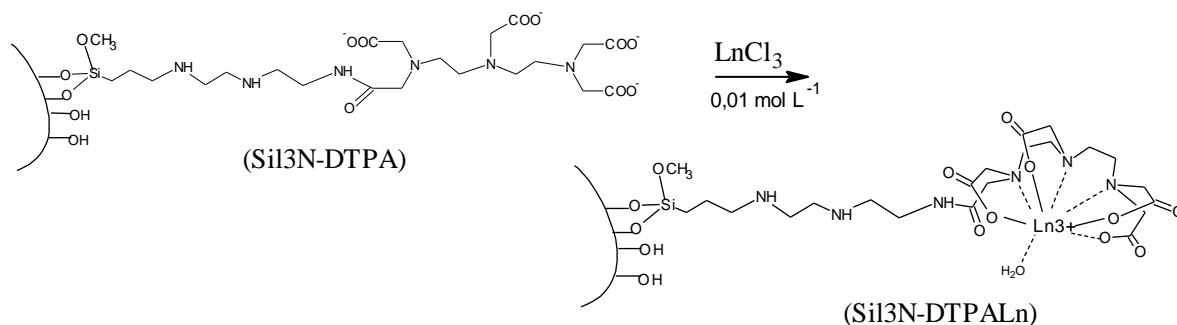


Figura 3.7. Esquema reacional de adsorção dos íons $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd} \text{ e } \text{Tb}$, formação complexo hidratado.

3.6.2 Coordenação dos ligantes “antena” β -dicetonatos

A coordenação dos ligantes “antenas” β -dicetonatos aos íons Ln^{3+} adsorvidos nos materiais funcionalizados com DTPA, foi realizada a partir da adição de aproximadamente 0,2 g destes em uma solução etanólica dos ligante $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (50 mL). O sistema permaneceu sob agitação magnética durante 24 h a temperatura ambiente. As matrizes híbridas resultantes denominadas Sil3N-DTPALn-dic onde dic = tta, dbm, acind e bind (tta = 2-tenoiltrifluoroacetato, dbm = dibenzoilmetanato, acind = 2-acetil-1,3-indandionato e bind = 2-benzoil-1,3-indandionato), foram filtradas, lavadas exaustivamente com etanol e secas sob pressão reduzida. A [Figura 3.8](#) ilustra as fórmulas estruturais dos ligantes β -dicetonatos empregados no presente trabalho, enquanto a [Figura 3.9](#) mostra uma provável estrutura dos materiais híbridos denominados Sil3N-DTPALn-dic.

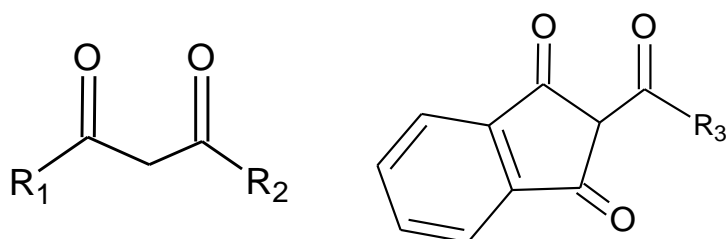


Figura 3.8. Fórmulas estruturais dos β -dicetonatos tta, dbm, acind e bind onde tta: $\text{R}_1 = \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$; $\text{R}_2 = \text{CF}_3$, dbm: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$, acind: $\text{R}_3 = \text{CH}_3$, bind: $\text{R}_3 = \text{C}_6\text{H}_5$.

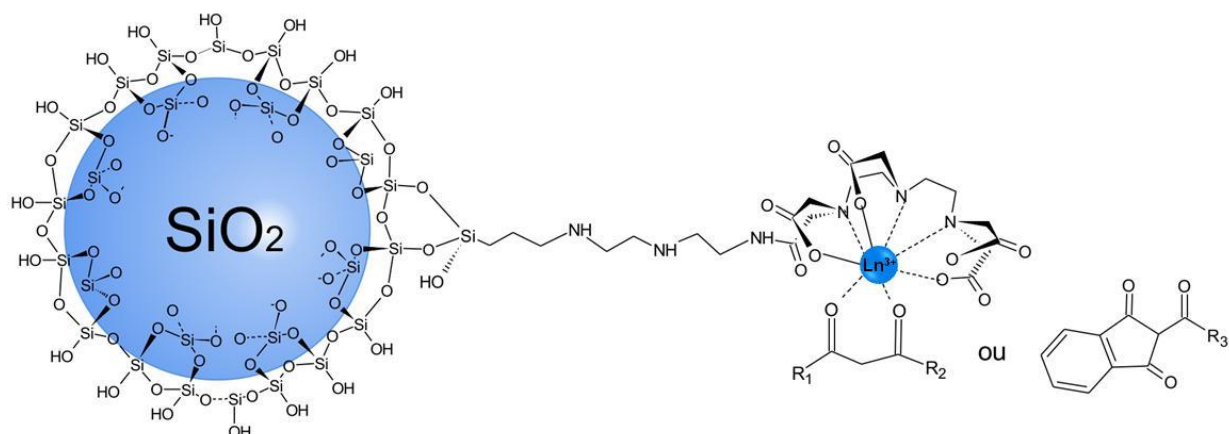


Figura 3.9. Complexos de íon lantanídeos ligados covalentemente a superfície da sílica gel *Sil3N-DTPALn-dic*.

3.7 Medidas instrumentais

3.7.1 Análise elementar

As medidas das percentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio da matriz híbrida foi realizada em um microanalisador CHN, modelo 2400 Perkin Elmer no laboratório da Central Analítica do Instituto de Química da USP- São Paulo.

3.7.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Todos os espectros de absorção da região do infravermelho foram obtidos utilizando-se o espectrofotômetro FTIR Prestige-21 Shimadzu, através da preparação de pastilhas de KBr contendo as amostras na proporção de 1:10, para amostra: KBr, respectivamente. Com faixa de varredura de 4000-400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

3.7.3 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis

Os espectros de reflectância dos materiais híbridos foram registrados no intervalo espectral de 190 a 800 nm em um espectrofotômetro UV-3600 Shimadzu, utilizando uma esfera integradora, modelo ISR-3100. Para registrar estes espectros as amostras sólidas foram distribuídas homogeneamente sobre o padrão de BaSO₄. O padrão BaSO₄ também foi colocado em outro porta-amostra de mesma geometria, entretanto na posição de referência.

3.7.4 Espectroscopia de Luminescência

Os dados de luminescência para os materiais híbridos foram obtidos a temperatura ambiente, utilizando um espectrofluorímetro Fluorolog-3 (Horiba) com monocromadores duplos de 0.22 m (FL22), lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação e uma fotomultiplicadora R928P PMT como detector. Todas as medidas espectrais foram executadas com amostras em tubos de quartzos de 2 mm de diâmetro. Os dados foram coletados em um ângulo de 22,5° (modo *front face*). As curvas de decaimento de luminescência foram obtidas utilizando o modo de fosforescência no mesmo aparelho, o qual foi inteiramente controlado pelo programa FluorEssence[®].

4. Resultados e discussão

4.1 Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

A matriz de sílica funcionalizada SiI3N foi submetida à análise de carbono, nitrogênio e hidrogênio ([Tabela 4.1](#)). A percentagem de nitrogênio é utilizada para a reação de ancoramento do DTPA-DA com as matrizes de sílica funcionalizadas, SiI3N.

Tabela 4.1. Resultado da análise elementar para Sil3N.

Amostra	C %	C mmol g^{-1}	H %	N %	N mmol g^{-1}	C/N_{exp}
Sil3N	10,31	8,59	2,83	4,30	3,07	2,80

A Figura 4.1 ilustra as possíveis formas de ancoramento do agente sililante sob a superfície da sílica gel bem como os valores C/N.

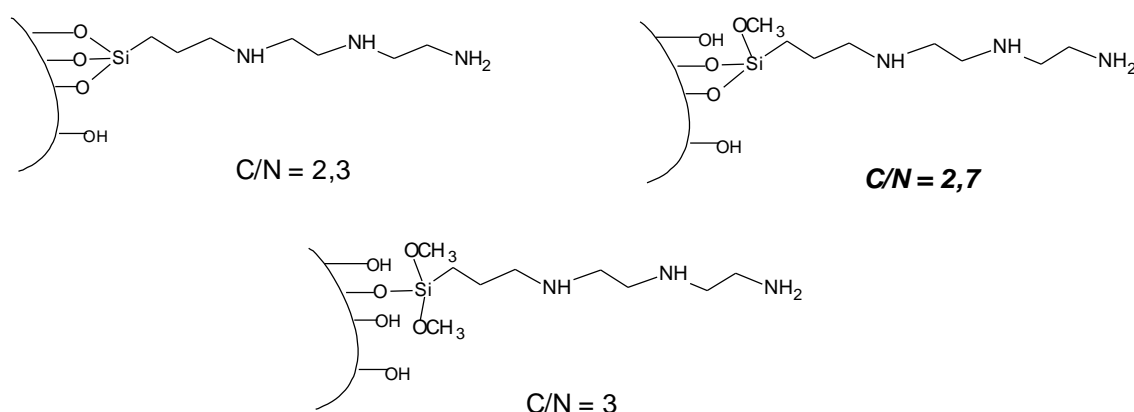


Figura 4.1. Esquema das diferentes possibilidades de ancoramento do agente sililante 3N na superfície da sílica gel nas formas tridentada, bidentada e monodentada, respectivamente.

Conforme observado, há uma boa concordância entre os valores de C/N=2,7 e C/N_{exp}, o que sugere que a molécula está covalentemente ligada a superfície da sílica gel de forma bidentada.

4.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho (IV) obtidos para as amostras do ácido dietilenotriaminopentaacético (Figura 4.2) e de seu dianidrido (Figura 4.3) apresentam as bandas características dos principais modos vibracionais destas espécies.

Como pode ser observado (Figura 4.2), o espectro do ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) exibe uma banda larga na região compreendida entre 2400 e 3400 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos dos grupos

OH de ácidos carboxílicos. As bandas na região em 1732 e 1700 cm^{-1} , são atribuídas aos grupos carboxílicos terminais enquanto que a banda em 1630 cm^{-1} é característica do grupo carboxila central (COOH) (HNATOWICH e LAYNE, 1982).

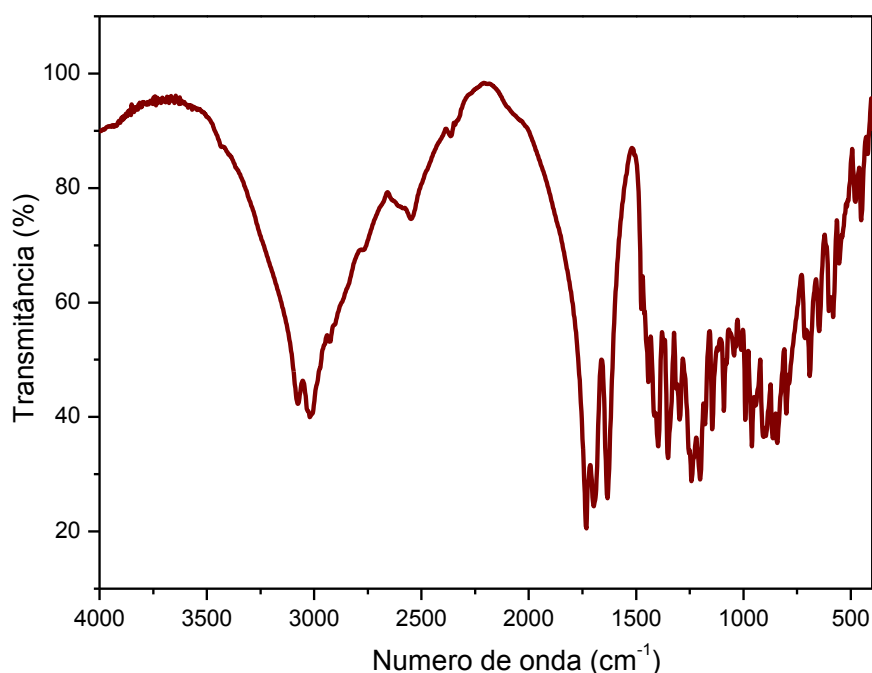


Figura 4.2. Espectro na região do infravermelho do ácido dietilenotriaminopentaacético.

A Figura 4.3 apresenta o espectro IV do dianidrido de DTPA. Quando comparado com o espectro do ácido precursor (Figura 4.2), observa-se uma diminuição na intensidade da banda larga em torno de 3400 cm^{-1} , evidenciando uma significativa redução das ligações de hidrogênio no composto anidro. As bandas em torno de 2953 e 3020 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos de grupos C-H presentes na estrutura do ligante DTPA (FADEYEV et al., 2013). Além disso, é possível observar a presença de bandas fortes em 1815 e 1762 cm^{-1} características dos estiramentos dos grupos carbonila peculiares da estrutura de anidridos (HNATOWICH e LAYNE, 1982). A banda de forte absorção na região de 1637 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento do grupo carboxila central, o qual se encontra desprotonado (HNATOWICH e LAYNE,

1982). Estes resultados nos permitem inferir que a etapa de síntese do dianidrido de DTPA foi realizada com êxito.

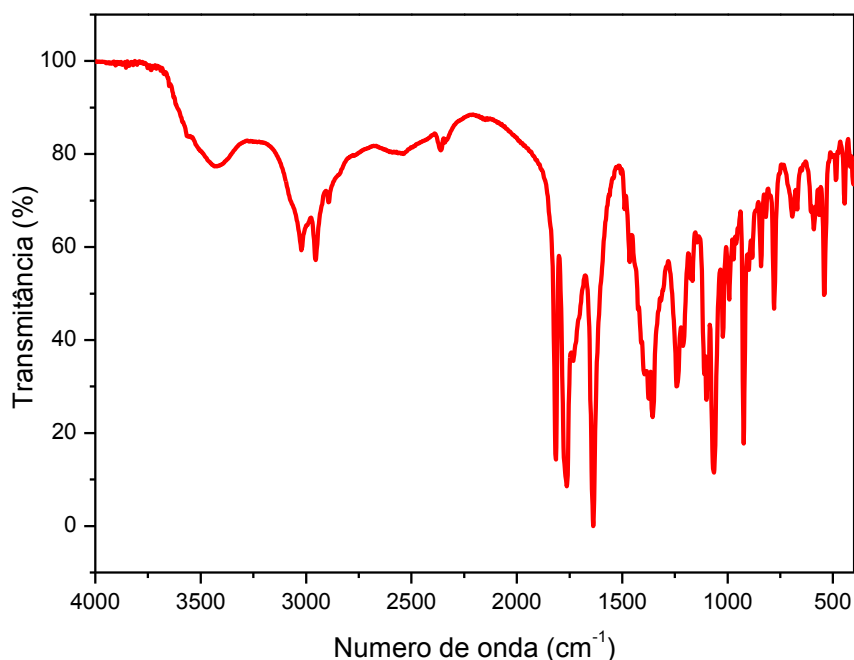


Figura 4.3. Espectro na região do infravermelho do DTPA-DA.

O espectro IV para a matriz de sílica gel pura (Figura 4.4) apresenta todos os picos característicos de sua estrutura (FADEYEV et al., 2013). As absorções em 466 e 798 cm^{-1} são atribuídas às deformações dos grupos O-Si-O e Si-O-Si, respectivamente. Modos vibracionais relacionados aos estiramentos simétricos e assimétricos de grupos Si-O-Si estão localizados na região 1085-1200 cm^{-1} . Deformação angular da molécula de água fisicamente adsorvida na superfície surge em 1643 cm^{-1} . Além disso, a presença de água também contribui para o alargamento da banda centrada na região de 3400 cm^{-1} característica de grupos silanóis livres (ARAKAKI e AIROLDI, 1999; PRADO, FARIA e PADILHA, 2005).

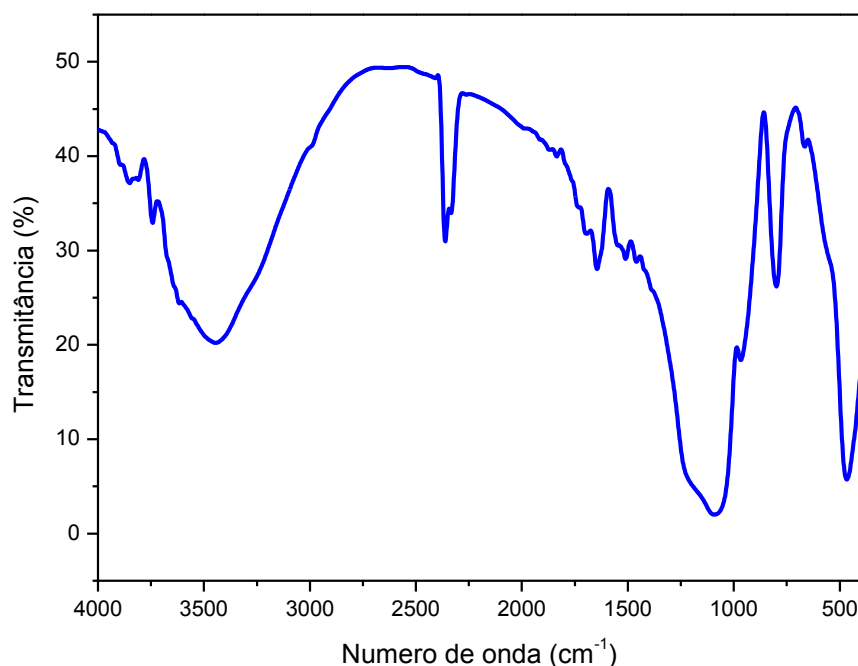


Figura 4.4. Espectro de absorção na região do infravermelho da sílica gel.

Para os espectros de infravermelho para amostra silanizada Sil3N (Figura 4.5) observa-se a presença dos modos vibracionais característicos da matriz inorgânica, os quais já foram previamente discutidos (OH em 3500 cm^{-1} ; O-Si-O em 466 ; Si-O-Si em 798 cm^{-1} ; Si-O-Si em $1085\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$). A absorção em 1490 cm^{-1} corresponde à deformação do grupo CH_2 , enquanto que estiramentos simétrico e assimétrico deste grupo estão localizados em 2890 e 2945 cm^{-1} , respectivamente, os quais constituem um indicativo do sucesso na etapa de imobilização dos agentes sililantes a superfície da SiO_2 . O aparecimento das bandas na região de $1633\text{--}1558\text{ cm}^{-1}$ refere-se a deformação do grupo N-H, enquanto o estiramento correspondente a este grupo aparece na região de 3450 cm^{-1} , sendo sobreposto pela banda larga de O-H em 3500 cm^{-1} . No caso do material Sil3N-DTPA, o mesmo conjunto de vibrações também é observado, contudo uma absorção de intensidade média surge em 1630 cm^{-1} , esta pode ser atribuída à ocorrência de grupos carboxilatos (COO^-) presentes na estrutura do ligante orgânico imobilizado a matriz Sil3N.

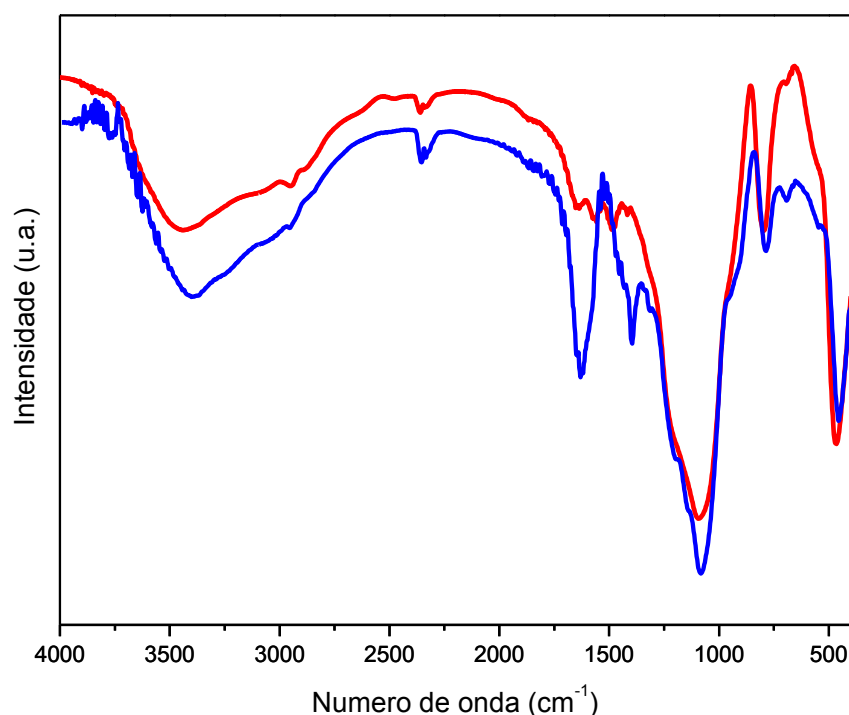


Figura 4.5. Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de Sil3N (—) e Sil3N-DTPA (—).

A interpretação dos espectros apresentados a seguir é baseada em amostras similares, descritas na literatura (FADEYEV et al., 2013). Assim os espectros de IV foram realizado para os materiais híbridos Sil3N-DTPAEu-H₂O e Sil3N-DTPAEu-dic, (onde dic = tta, dbm, acind e bind). Os espectros IV dos materiais contendo os íons Tb e Gd (Anexo A) exibem perfis muito similares àqueles de Eu, neste caso, os últimos são mostrados como representativos.

Os espectros das amostras do tipo Sil3N-DTPALn-dic são caracterizados pelas bandas associadas aos modos vibracionais relacionados a estrutura do esqueleto inorgânico (O-H em 3500 cm⁻¹; O-Si-O em 466; Si-O-Si em 798 cm⁻¹; Si-O-Si em 1085-1200 cm⁻¹) bem como aqueles geradas pela presença dos compostos orgânicos incorporados (CH₂ em 2945 e 2890 cm⁻¹; dobramento N-H em 1633-1558 cm⁻¹; estiramento N-H em 3450 cm⁻¹). Também são observadas bandas relacionadas ao ligante DTPA (COO⁻ em 1650 cm⁻¹; C-N em 1400 cm⁻¹). A coordenação do ligante aminopolicarboxilatos ao íon lantanídeo pode ser confirmada através do leve deslocamento da banda de

estiramento νCOO^- de 1629 cm^{-1} no material Sil3N-DTPANa ([Figura 4.6](#)) para 1600 cm^{-1} nos materiais híbridos Sil3N-DTPALn-dic ([FADEYEV et al., 2013](#)).

Os modos vibracionais característicos da estrutura dos ligantes β -dicetonatos não foram observados nos espectros de IV das matrizes híbridas finais. Este fato é o resultado da baixa quantidade de material imobilizado sobre a superfície dos sólidos, devido a efeitos estéricos, e por isso não é possível inferir de maneira confiável a coordenação dos ligantes orgânicos através da análise por IV.

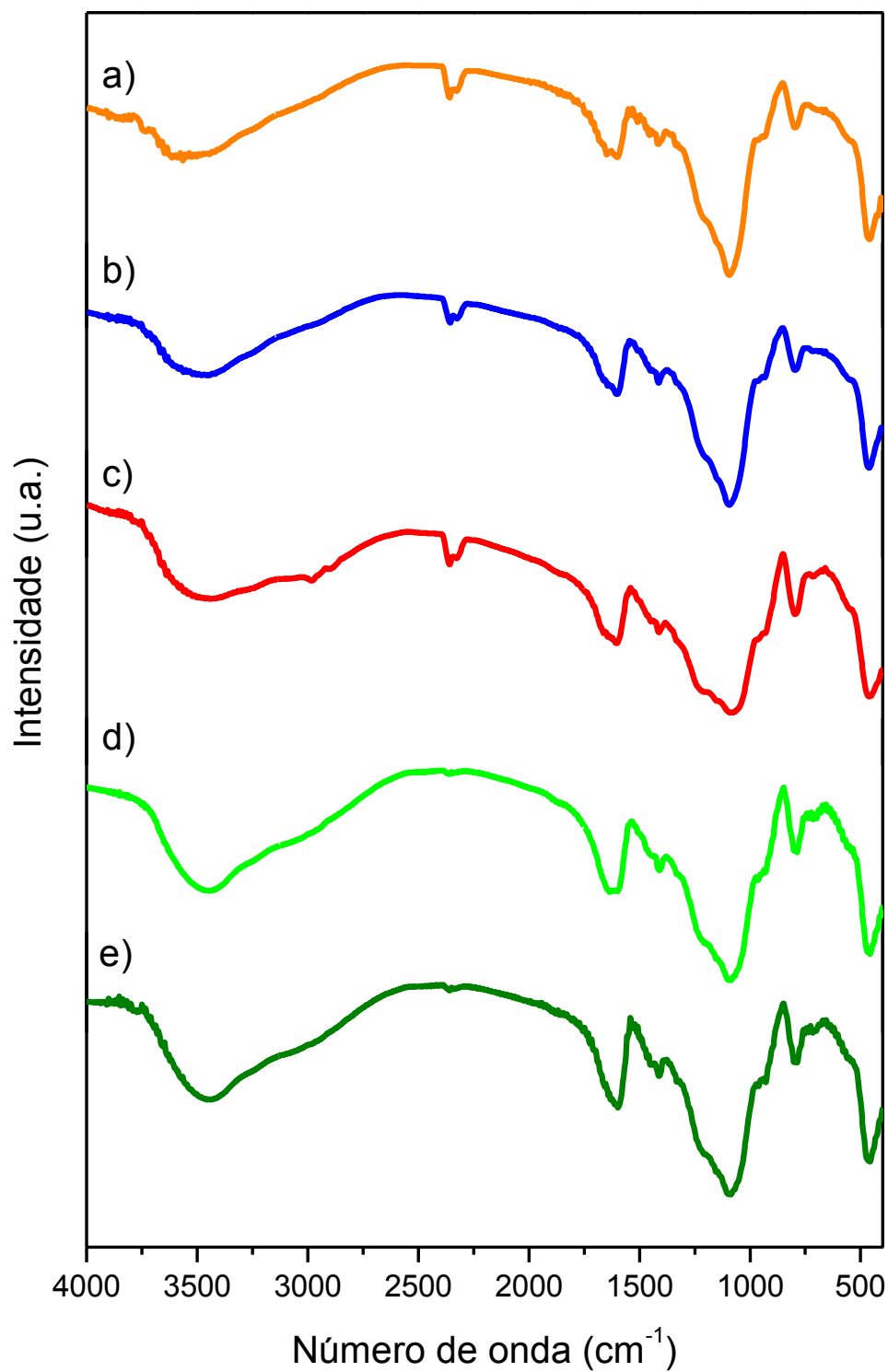


Figura 4.6. Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras a) *Sil3N-DTPAEu-H₂O* (—), b) *Sil3N-DTPAEu-tta* (—), c) *Sil3N-DTPAEu-dbm* (—), d) *Sil3N-DTPAEu-acind* (—) e e) *Sil3N-DTPAEu-bind* (—).

4.3 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis

Os espectros de reflectância difusa foram utilizados como ferramentas para caracterizar a coordenação dos ligantes dicetonatos ao Ln^{3+} em cada material híbrido funcionalizado. Para efeito comparativo e consequente confirmação da formação dos complexos DTPALn-dic sob a superfície da sílica funcionalizada, tomou-se como referência os complexos hidratados $[\text{Eu}(\text{dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ onde dic = tta, dbm, acind ou bind (Figura 4.9).

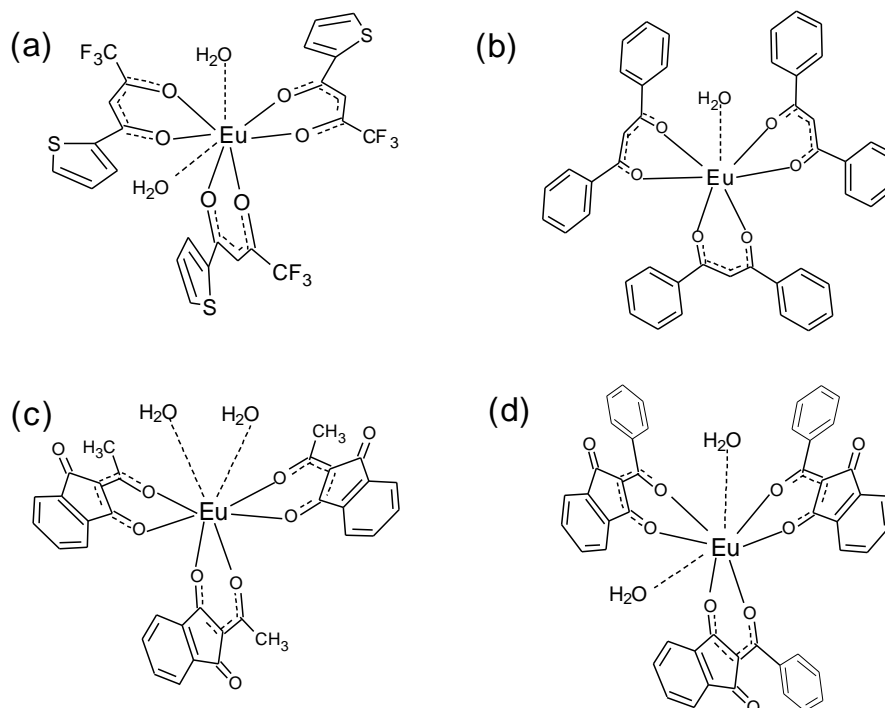


Figura 4.9. Possíveis estruturas moleculares para complexos tris- β -dicetonatos de Eu^{3+} (a) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, (b) $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{H}_2\text{O})]$, (c) $[\text{Eu}(\text{acind})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (d) $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

A Figura 4.10 mostra os espectros de reflectância da matriz de sílica gel e dos respectivos materiais híbridos Sil3N, Sil3N-DTPAEu- H_2O , Sil3N-DTPATb- H_2O e Sil3N-DTPAGd- H_2O . No primeiro caso é observada uma forte absorção na região do ultravioleta a partir de 300 nm. Quando comparado com a sílica gel precursora, o material Sil3N apresenta uma banda larga levemente deslocada para menor energia devido à sobreposição da banda de absorção

da sílica gel com aquela correspondente à transição $S_0 \rightarrow S_1$ (região de 350 nm) devido à presença da cadeia do agente sililante.

No caso dos materiais organofuncionalizados do tipo Sil3N-DTPALn à presença de grupos cromóforos (C=O) das cadeias do ligante DTPA e átomos com pares de elétrons isolados (N) provenientes da estrutura do agente sililante, bem como provocam o surgimento de duas bandas, as quais podem ser atribuídas as transições $S_0 \rightarrow S_2$ (~230 nm) e $S_0 \rightarrow S_1$ (~350 nm), respectivamente.

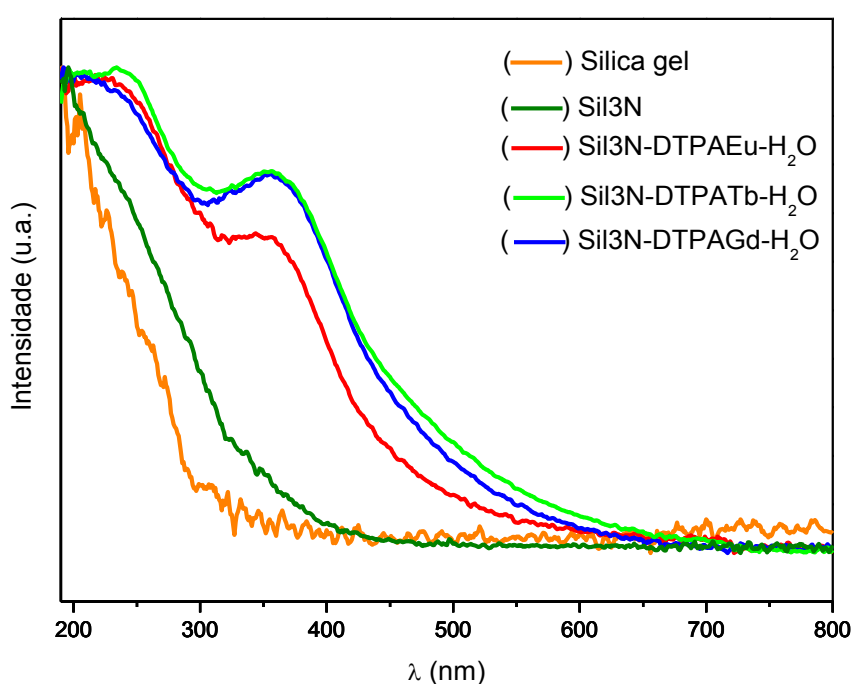


Figura 4.10. Espectros de reflectância difusa das matrizes Sílica gel (—), Sil3N (—), Sil3N-DTPAEu-H₂O (—), Sil3N-DTPATb-H₂O (—), Sil3N-DTPAGd-H₂O (—).

De um modo geral, nas matrizes finais SIL3N-DTPALn-dic é possível observar bandas larga de absorção, as quais possuem perfis espectrais similares. Isto ocorre provavelmente como resultado da sobreposição das bandas referentes às transições $S_0 \rightarrow S_2$ (~230 nm) e $S_0 \rightarrow S_1$ (~350 nm) dos grupos ligados aminopolicarboxilatos com aquelas associadas às transições intraligante nas β -dicetonas.

As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam o conjunto de bandas largas atribuídas às transições $S_0 \rightarrow S_1$, na região de 190-550 nm, centradas nos ligantes (BÜNZLI et al., 1994). Estas são características da estrutura eletrônica de cada ligante β -dicetonato presente nas matrizes contendo os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} . Em uma análise comparativa é possível observar que o perfil espectral do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{H}_2\text{O})]$ é similar àquele exibido pelo material híbrido contendo o respectivo ligante, Sil3N-DTPAEu-dbm, confirmando assim a presença do mesmo na matriz de sílica organofuncionalizada.

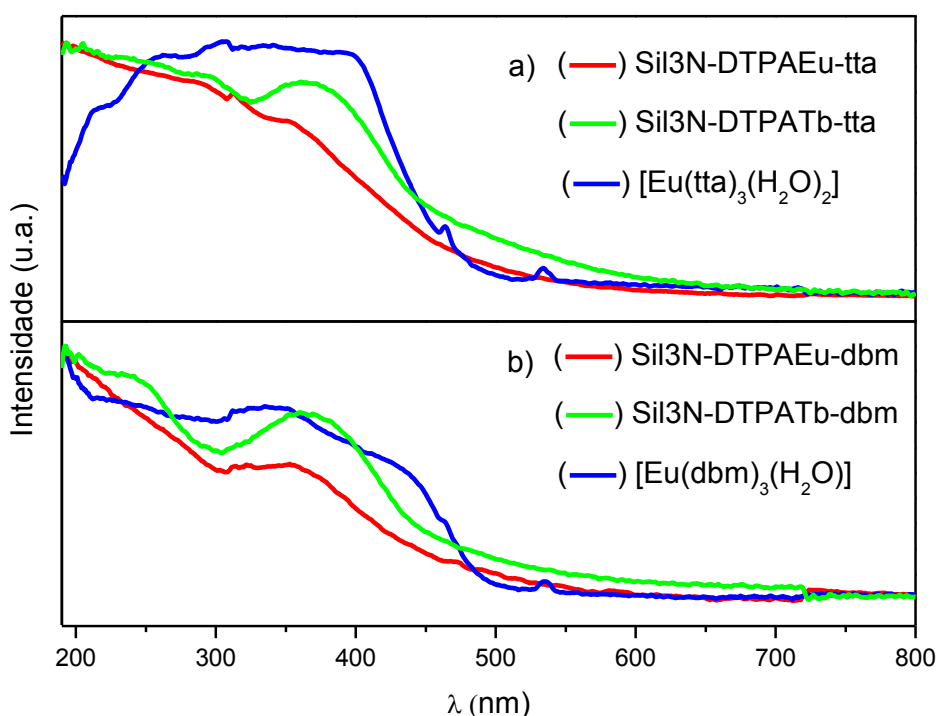


Figura 4.11. Espectros de reflectância difusa das matrizes a) Sil3N-DTPAEu-tta (—), $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (—), Sil3N-DPATb-tta (—) e b) Sil3N-DTPAEu-dbm (—), $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{H}_2\text{O})]$ (—), Sil3N-DPATb-dbm (—).

Um comportamento semelhante pode ser observado nos espectros dos materiais contendo os ligantes indandionatos, quando comparados com os espectros dos seus respectivos complexos hidratados. Estes resultados confirmam a presença dos ligantes sobre as superfícies dos materiais. Provavelmente, estes ligantes encontram-se coordenados aos centros

metálicos (LI, YAN e LI, 2013). Os espectros de reflectância difusa dos materiais Sil3N-DTPAGd-dic são apresentados no Anexo A.

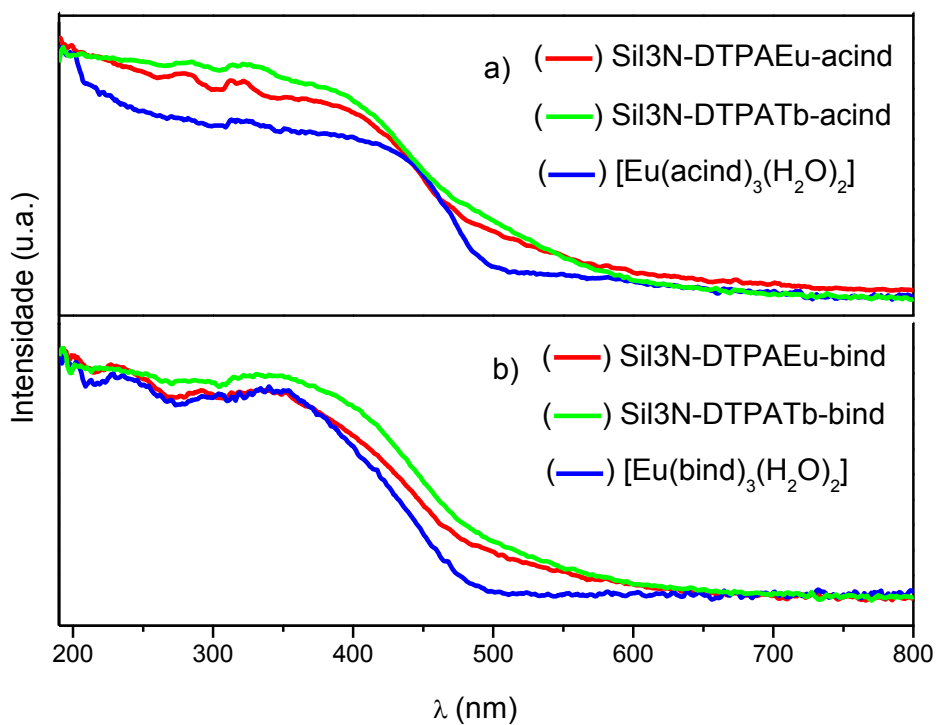


Figura 4.12. Espectros de reflectância difusa das matrizes a) Sil3N-DTPAEu-acind (—), $[Eu(acind)_3(H_2O)_2]$ (—), Sil3N-DTPATb-acind (—) e b) Sil3N-DTPAEu-bind (—), $[Eu(bind)_3(H_2O)_2]$ (—), Sil3N-DTPATb-bind (—).

4.4 Espectroscopia de Luminescência

4.4.1 Espectros de excitação dos materiais híbridos com Eu^{3+}

Os espectros de excitação dos materiais híbridos Sil3N-DTPAEu-dic ([Figura 4.13](#)) foram registrados a temperatura ambiente e monitorados na região espectral de 280 à 550 nm com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} . Esses espectros são caracterizados pela presença de bandas finas, provenientes das transições intraconfiguracionais - $4f^6$ centradas no íon Eu^{3+} : $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ (394 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ (~448 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ (~464 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ (~525 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ (~579 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ (~365 nm) e $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_2$ (~385 nm). Como pode ser observado, estes espectros também apresentam bandas largas características de transições centradas no ligante ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$), indicando que os ligantes atuam como sensibilizadores da luminescência do íon Ln^{3+} ([JÚNIOR et al., 2013](#)). Para as matrizes contendo os ligantes indandionatos, Sil3N-DTPAEu-dic (onde dic = acind e bind), observa-se a presença de uma banda larga sobrepondo as bandas atribuídas as transições intraconfiguracionais- $4f^6$, sugerindo uma interação mais forte entre estes ligantes e o íon Eu^{3+} .

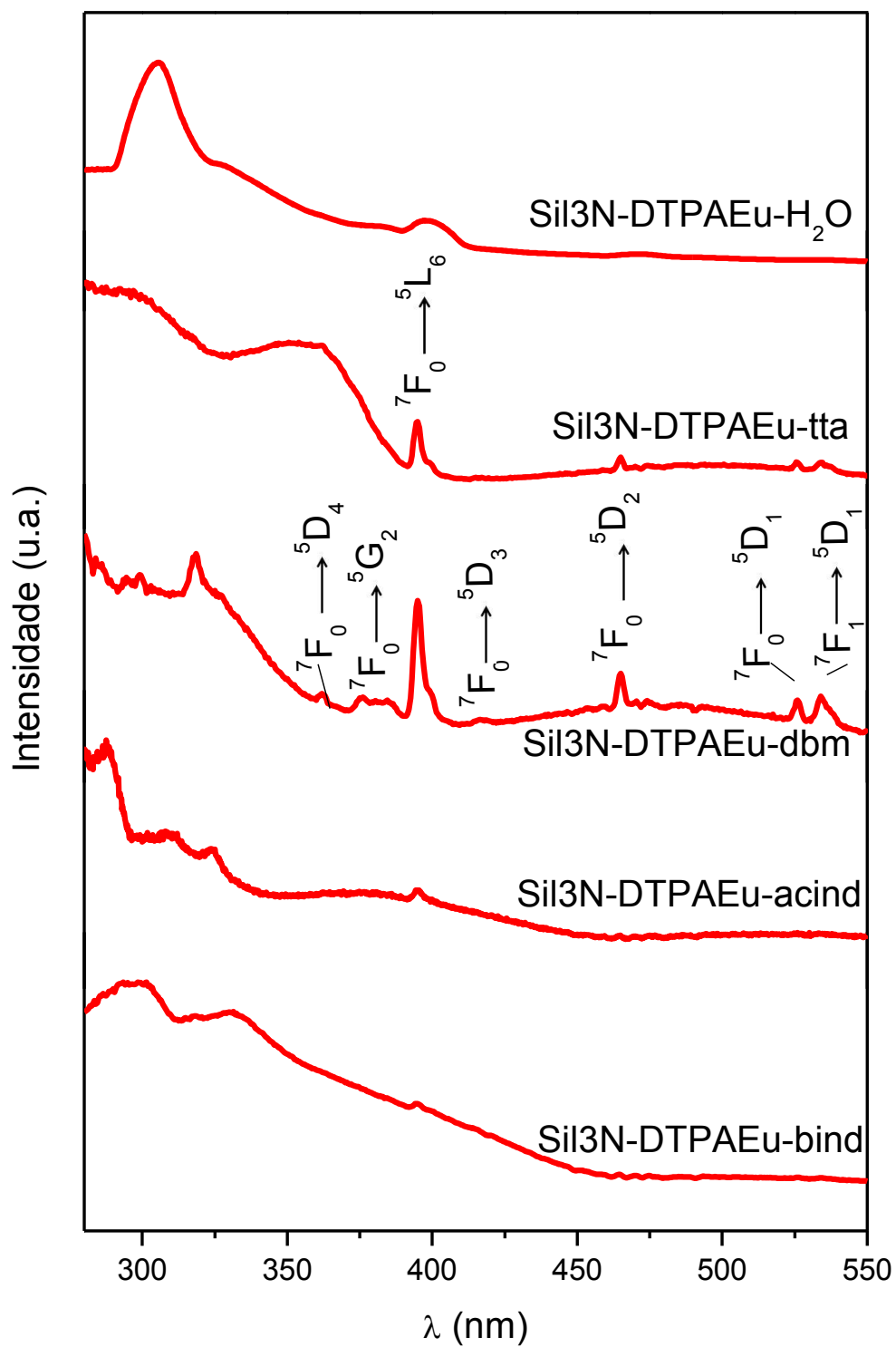


Figura 4.13. Espectros de excitação dos materiais híbridos Sil3N-DTPAEu-dic (dic = tta, dbm, acind e bind), registrados à temperatura ambiente sob emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+} .

4.4.2 Espectros de emissão dos materiais híbridos com Eu^{3+}

Os espectros de emissão dos materiais híbridos ([Figura 4.14](#)), $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-DTPAEu-dic}$, foram registrados a temperatura ambiente e monitorados no intervalo espectral de 400 à 720 nm sob excitação nas transições intraligantes em aproximadamente 370 nm. Os espectros de emissão são caracterizados pela presença de bandas finas, atribuídas às transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (~581nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (~595 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (~650 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (~690 nm) do íon Eu^{3+} e dominados pela intensidade da transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~617 nm). A regra de seleção por simetria indica que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ somente é permitida quando o íon Ln^{3+} encontra-se em um ambiente químico de baixa simetria, C_n , C_{nv} ou C_s . No entanto, como reportado anteriormente, esta transição ocorre principalmente devido à mistura dos estados $^7\text{F}_2$ e $^7\text{F}_0$. ([DE SÁ et al., 2006](#)).

Além das transições intraconfiguracionais 4f-4f, os espectros de emissão também apresentam, bandas largas provenientes da matriz organofuncionalizada na região espectral de 400 a 630 nm ([FADEYEV et al., 2013](#)). Alguns autores afirmam que este comportamento está relacionado com a presença de sítios defeituosos na matriz híbrida ([YOLDAS, 1990](#)), processo de transferência de carga entre silício e oxigênio ([GARCIA et al., 1995](#)) entre outros fatores ([FADEYEV et al., 2013](#)).

De um modo geral, no caso dos materiais híbridos sem ligante dicetonato e com o ligante dbm, as bandas provenientes da matriz funcionalizada apresentaram altas intensidades quando comparadas com aquelas referentes às transições intraconfiguracionais centradas no íon Eu^{3+} . Esse comportamento pode ser associado à pequena quantidade de complexos com estes ligantes sobre a superfície do material híbrido, provavelmente devido a uma menor estabilidade destes complexos. Por outro lado, no caso dos ligantes indandionatos observa-se uma maior intensidade de emissão proveniente do complexo. O que sugere que os ligantes acind e bind sensibilizam de maneira bastante eficiente a luminescência do íon Eu^{3+} .

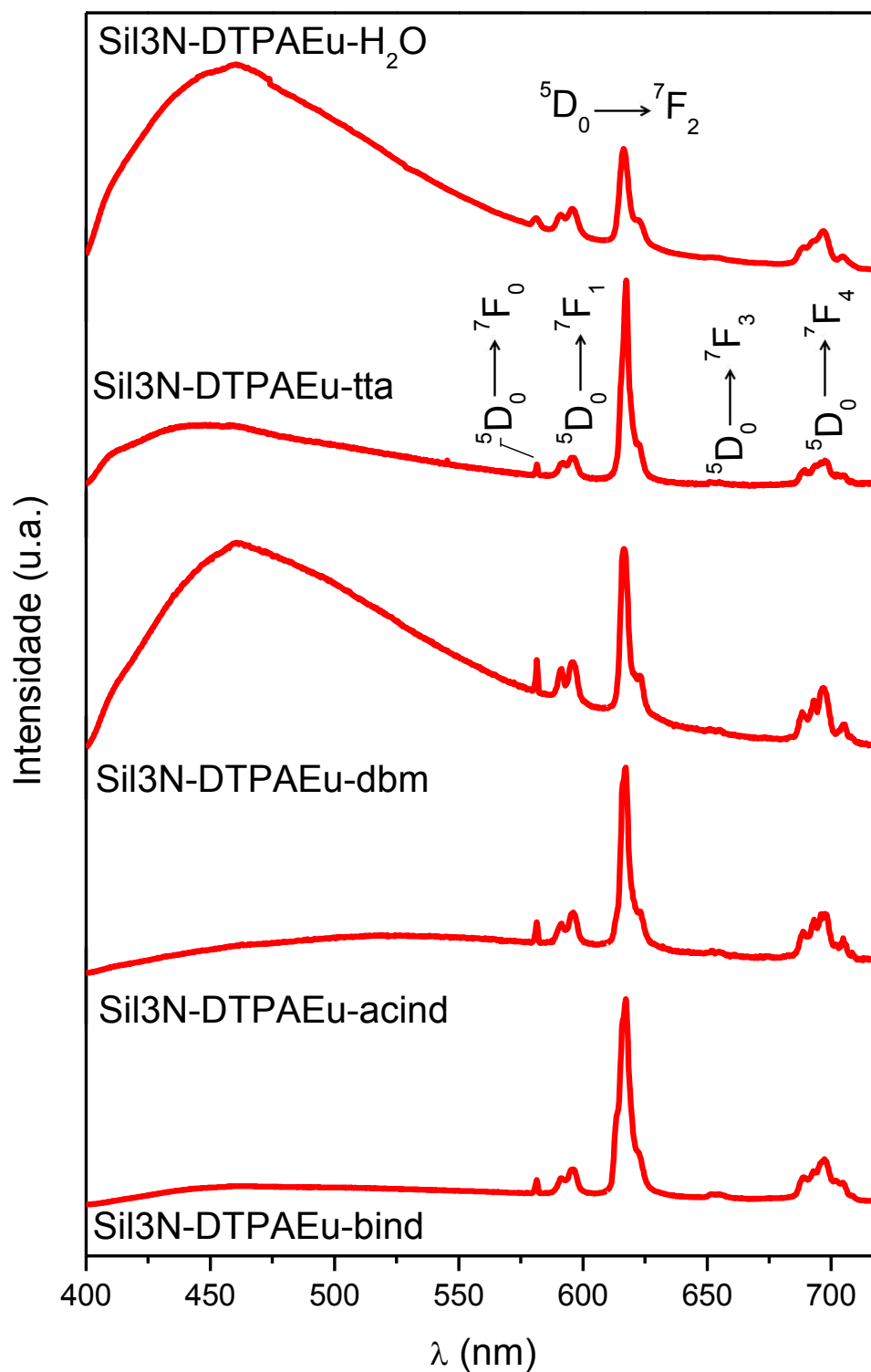


Figura 4.14. Espectros de emissão dos materiais híbridos Sil3N-DTPAEu-dic (dic = tta, dbm, acind e bind), registrados à temperatura ambiente sob emissões monitoradas nas transições da matriz e da antena, respectivamente.

4.4.2.1 Parâmetros de intensidades experimentais

Particularmente, no caso do íon Eu^{3+} , as propriedades luminescentes podem ser investigadas quantitativamente através da análise dos espectros de excitação, emissão e curvas de decaimento de luminescência, utilizando as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{2, 4 \text{ ou } 6}$. Assim, os coeficientes de emissão espontânea de Einstein A_{01} e A_{0J} ($J = 2, 4 \text{ ou } 6$) podem ser determinados através da relação $A_{01} = 0,31 \times 10^{-11} \cdot \eta^3 \cdot \sigma^3$ e da [Equação 4.1](#):

$$A_{0J} = A_{01} \left(\frac{B_{0J}}{B_{01}} \right) \left(\frac{\sigma_{01}}{\sigma_{0J}} \right) \quad (4.1)$$

Onde B_{01} e B_{0J} são as intensidades de luminescência integradas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 2, 4 \text{ e } 6$), cujas energias dos baricentros são σ_{01} e σ_{0J} , respectivamente ([DE SÁ, et al., 2000](#)).

A partir das taxas radiativas A_{0J} pode-se determinar a taxa radiativa total, $A_{\text{rad}} = \sum A_{0J}$. Com o valor de A_{rad} e o tempo de vida de (τ_{av}) é possível determinar a eficiência quântica (η) do nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} ([Equação 4.2](#)), a qual é definida como a razão entre as contribuições radiativas (A_{rad}) e totais (A_{total}).

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{total}}} = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} \quad (4.2)$$

Para os materiais híbridos investigados no presente trabalho, as curvas de decaimento de luminescência exibiram bons ajustes ao modelo de curvas exponenciais de segunda ordem. Este modelo biexponencial é definido pela equação, $Y = Y_0 + A_1 e^{-\frac{x}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{x}{\tau_2}}$.

A taxa A_{total} é definida como o inverso do tempo de vida médio do estado emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} , $A_{\text{total}} = 1/\tau_{\text{av}} = (A_1\tau_1 + A_2\tau_2)/(A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)$. Desta forma, A_1 e A_2 são os fatores pré-exponenciais correspondente as

componentes τ_1 e τ_2 , respectivamente. As curvas de decaimento de luminescência são apresentadas no [Anexo A](#).

Os coeficientes de emissão espontânea A_{0J} ($J= 2,4,6$) estão diretamente relacionados com os elementos de matriz reduzidos $\langle {}^{2S+1}F_J \| U^{(\lambda)} \| {}^{2S+1}L'_{J'} \rangle$ e assim os parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 experimentais (ou simplesmente parâmetros de Judd-Ofelt) podem ser determinados a partir dos valores de emissão espontânea (A_{0J}) para cada transição com $J = 2,4$ ou 6 de acordo com a [Equação 4.3](#) (TEOTONIO, 2004).

$$\Omega_\lambda = \frac{4e^2\sigma^3 A_{0J}}{3hc^3 \chi \langle {}^7F_J \| U^{(k)} \| {}^5D_0 \rangle^2} \quad (4.3)$$

Onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, σ é a energia do baricentro da transição em cm^{-1} , $\chi = \frac{\eta(\eta+2)^2}{9}$ é o fator de correção do campo local de Lorentz, neste caso η é o índice de refração do meio e $\langle {}^{2S+1}L_J \| U^{(\lambda)} \| {}^{2S+1}L'_{J'} \rangle$ são os elementos de matrizes reduzidos tabelados na referência (CARNALL e CROSSWITHE, 1977). Neste trabalho foram determinados apenas Ω_2 e Ω_4 uma vez que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ (Ω_6) não foi registrada.

Os valores experimentais das taxas de decaimento radiativo, não radiativo e total (A_{rad} , A_{nrad} e A_{total}), os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , e os valores de eficiência quântica de emissão (η), foram calculados a partir dos espectros de emissão resolvidos no tempo para as matrizes Sil3N-DTPAEu-dic (ver [Anexo A](#)). Os resultados são apresentados na [Tabela 4.2](#). Para a taxa A_{rad} , os valores mostram-se similares, indicando assim que o ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} é muito semelhante, por outro lado, os valores de A_{nrad} variaram com a natureza do ligante orgânico atuando como antena e aumentam na ordem: tta < H_2O < dbm < acind < bind.

Os materiais Sil3N-DTPAEu-acind e Sil3N-DTPAEu-bind apresentaram valores de η expressivamente baixos, indicando que parte da energia transferida para o íon Eu^{3+} é suprimida através de processos não radiativos, tais como, processos de retrotransferência do estado emissor do íon Eu^{3+} para

o estado tripleto de menor energia do ligante indandionato e/ou transferência de energia para estados de transferência de carga ligante-metal (FILHO, 2011).

Tabela 4.2. Parâmetros de intensidade experimentais e tempo de vida médio (τ_{av}) para os materiais híbridos Sil3N-DTPAEu-dic, dic = tta, dbm, acin ou bind.

Ligante	$A_{rad}(s^{-1})$	$A_{nrad}(s^{-1})$	$\tau_{av}(x10^{-3} s^{-1})$	$A_{total}(s^{-1})$	Ω_2^*	Ω_4^*	$\eta(\%)$
Sil3N-DTPAEu-L							
H ₂ O	327,6	768,9	0,9120	1097	4,4	9,8	29,9
tta	454,7	663,3	0,8944	1118	7,4	12,7	40,7
dbm	369,6	850,3	0,8197	1220	5,4	10,9	30,3
acind	398,6	1120	0,6551	1527	6,5	10,4	26,1
bind	480,5	1226	0,5859	1707	9,1	10,9	28,2

* Ω_2 e Ω_4 ($x 10^{20} cm^2$)

Os valores dos tempos de vida médio (τ_{av}) para os materiais híbridos mostraram-se próximos entre os pares Sil3N-DTPAEu-tta/dbm e Sil3N-DTPAEu-acind/bind (Tabela 4.2). No caso do material Sil3N-DTPAEu-H₂O, devido à grande habilidade de coordenação do ligante DTPA, espera-se que somente uma molécula de água esteja coordenada ao centro metálico. Isto pode ser corroborado pelo alto valor do tempo de vida do nível emissor deste material, quando comparado com aquele de outros sistemas híbridos (FADEYEV et al., 2013). Os tempos de vida para os materiais contendo os ligantes dicetonatos sofreram uma diminuição quando comparados com o material precursor. Esse comportamento pode ser uma consequência da pequena estabilidade dos complexos com os ligantes dicetonatos devido ao grande impedimento estérico na primeira esfera de coordenação do íon lantanídeo. Como pode ser observado, somente para o sistema Sil3N-DTPAEu-tta ocorreu uma diminuição da taxa não radiativa, quando comparado com o material precursor, Sil3N-DTPAEu-H₂O. No caso dos complexos com os ligantes dbm e dicetonatos cíclicos, os valores altos da taxa não radiativa podem estar associados à presença de estados de transferência de carga ligante metal.

Os valores das taxas radiativas sofrem pequenas variações com a substituição da molécula de água por ligantes dicetonatos, evidenciando que o ambiente químico do íon lantanídeo é praticamente dominado por interações com o ligante DTPA. Somente no sistema com tta ocorreu um aumento significativo na taxa radiativa, o que resultou no sistema com maior valor de eficiência quântica de emissão.

4.4.3 Espectros de emissão dos materiais híbridos com Tb³⁺

Os espectros de emissão dos materiais híbridos contendo o íon Tb³⁺ (Figura 4.15) foram registrados a temperatura ambiente e monitorados na região 400 a 750 nm sob excitação nas transições intraligantes. Os espectros de emissão dos materiais Sil3N-DTPATb-dic são dominados pelas intensidades das bandas largas, as quais exibem altas intensidades em todo o espectro e são atribuídas a emissão da matriz funcionalizada.

Os espectros de materiais contendo íon Tb³⁺ geralmente exibe o conjunto de transições intraconfiguracionais-4f⁸, $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ (J = 0-6): $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (~489 nm); $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (~546 nm); $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (~584 nm); $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (~622 nm).

A baixa intensidade das transições intraconfiguracionais (Figura 4.16) está diretamente relacionado com o processo de transferência de energia intramolecular L-Tb³⁺. Os ligantes β-dicetonatos capazes de sensibilizar o íon Eu³⁺ não atuam obrigatoriamente como boas antenas para o íon Tb³⁺ (JÚNIOR, 2011). No primeiro caso, os níveis emissores 5D_1 e 5D_0 estão situados em aproximadamente ~19.027 e 17.293 cm⁻¹, por sua vez os ligantes dicetonatos utilizados apresentam seus estados tripleto excitados com energias próximas a estas. Por outro lado, para o íon Tb³⁺, os níveis receptores 5D_4 e 5D_3 que encontram-se em aproximadamente 20.568 e 26.360 cm⁻¹, não atuam como eficientes receptores de energia a partir dos ligantes tta, dbm, acind e bind (RICHARDSON, 1982). Este fato corrobora com a difícil visualização das transições intraconfiguracionais-4f⁸ proveniente do complexo, $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ (J=0-6) frente à emissão da matriz.

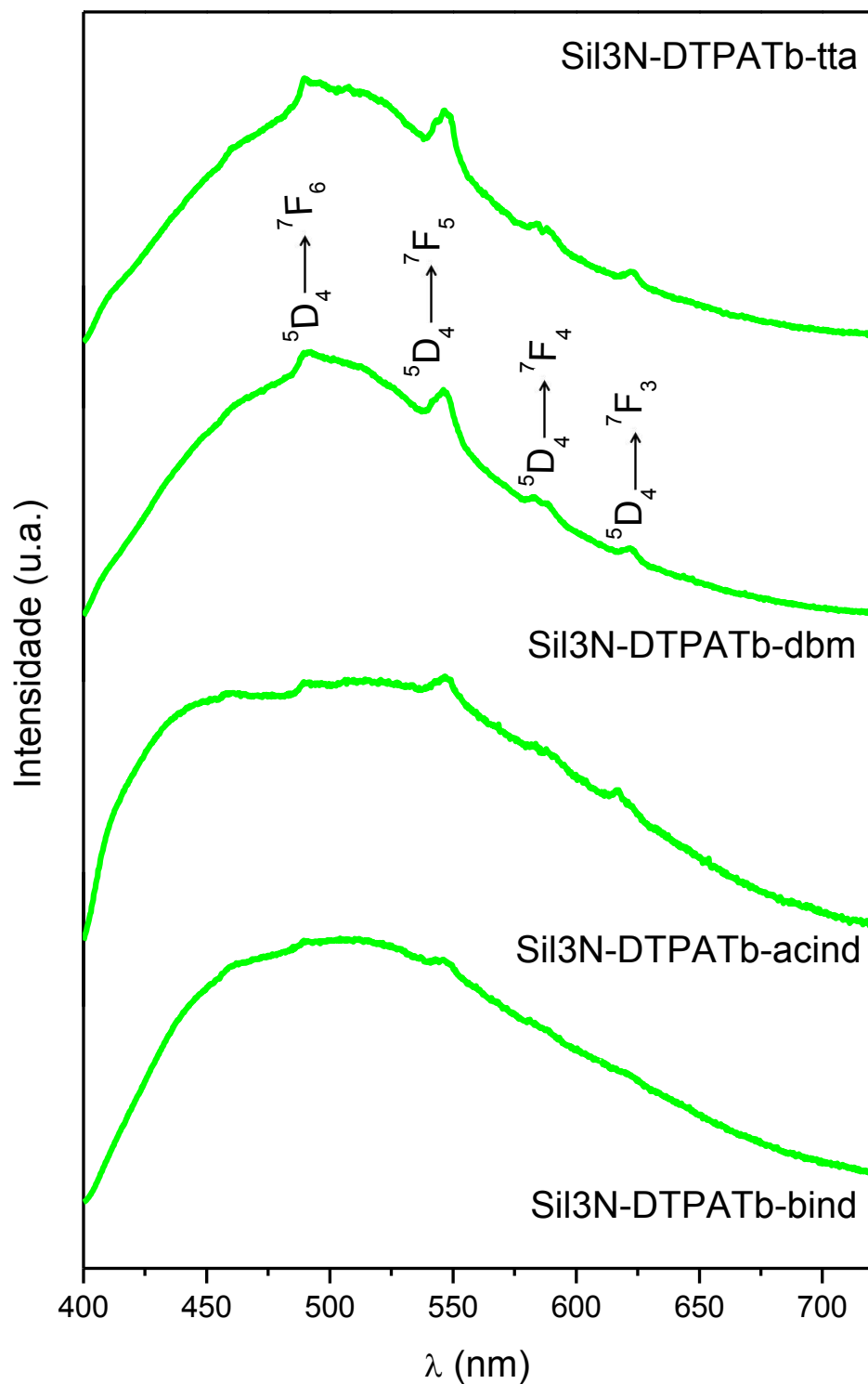


Figura 4.15. Espectros de emissão dos materiais híbridos Sil3N-DTPATb-dic (dic = tta, dbm, acind e bind), registrados a temperatura ambiente sob emissões monitoradas nas transições da matriz e da antena, respectivamente.

4.5 Diagrama de Cromaticidade para os materiais, Sil3N-DTPAEu-dic

A investigação a cerca das cores emitidas por materiais híbridos pode ser realizada através de diagramas de cromaticidade, os quais são baseados em um conjunto de coordenadas (x,y) CIE (do Francês *Commission Internationale de L'Eclairage*) (CARLOS et al., 2009).

O diagrama de cromaticidade (x,y) CIE (Figura 4.16) foi obtido a partir dos espectros de emissão dos Eu-complexos ligados covalentemente a superfície da sílica gel funcionalizada, através do Programa SPECTRALUX desenvolvido por (SANTA-CRUZ e TELES, 2003).

Tabela 4.3. Coordenadas de cromaticidade (x,y) CIE para as matrizes Sil3N-DTPAEu-dic.

Sil3N-DTPAEu-L *		
L	x	y
H ₂ O	0,21	0,29
tta	0,30	0,29
dbm	0,25	0,32
acind	0,43	0,38
bind	0,45	0,34
Sil3N-DTPAEu-L **		
L	x	y
H ₂ O	0,58	0,31
tta	0,65	0,31
dbm	0,61	0,31
acind	0,64	0,32
bind	0,67	0,31

* Coordenadas de cromaticidade (x, y) CIE considerando a emissão em tempo estacionário;

** Coordenadas de cromaticidade (x, y) CIE a partir dos espectros resolvidos no tempo.

De um modo geral, os resultados obtidos a partir dos espectros de emissão resolvidos no tempo para os materiais híbridos (Figura 4.16) mostraram que os complexos ligados covalentemente à superfície do material são capazes de emitir cores puras na região do vermelho, no entanto a presença de outras espécies emissoras tais como, a matriz e os ligantes

orgânicos contribuem significativamente para o desvio da cor emitida pelos materiais híbridos (COSTA, 2014).

Neste sentido, os materiais híbridos Sil3N-DTPAEu-tta/dbm (Figura 4.16) apresentaram maior intensidade de emissão proveniente da matriz de sílica funcionalizada, a qual deve ser associada com a baixa quantidade de ligantes β -dicetonatos coordenados ao Eu^{3+} , sendo a emissão na região do azul, como supracitado na seção 4.4.2, característica da matriz de sílica funcionalizada (GARCIA et al., 1995). Para os materiais híbridos Sil3N-DTPAEu-acind/bind, os respectivos Ln-complexos exibiram intensidade de luminescência mais pronunciada frente a emissão da matriz, deslocando assim a cor de emissão dos materiais para a região do laranja, sugerindo assim que uma maior quantidade de indandionatos foi coordenados aos íons Eu^{3+} .

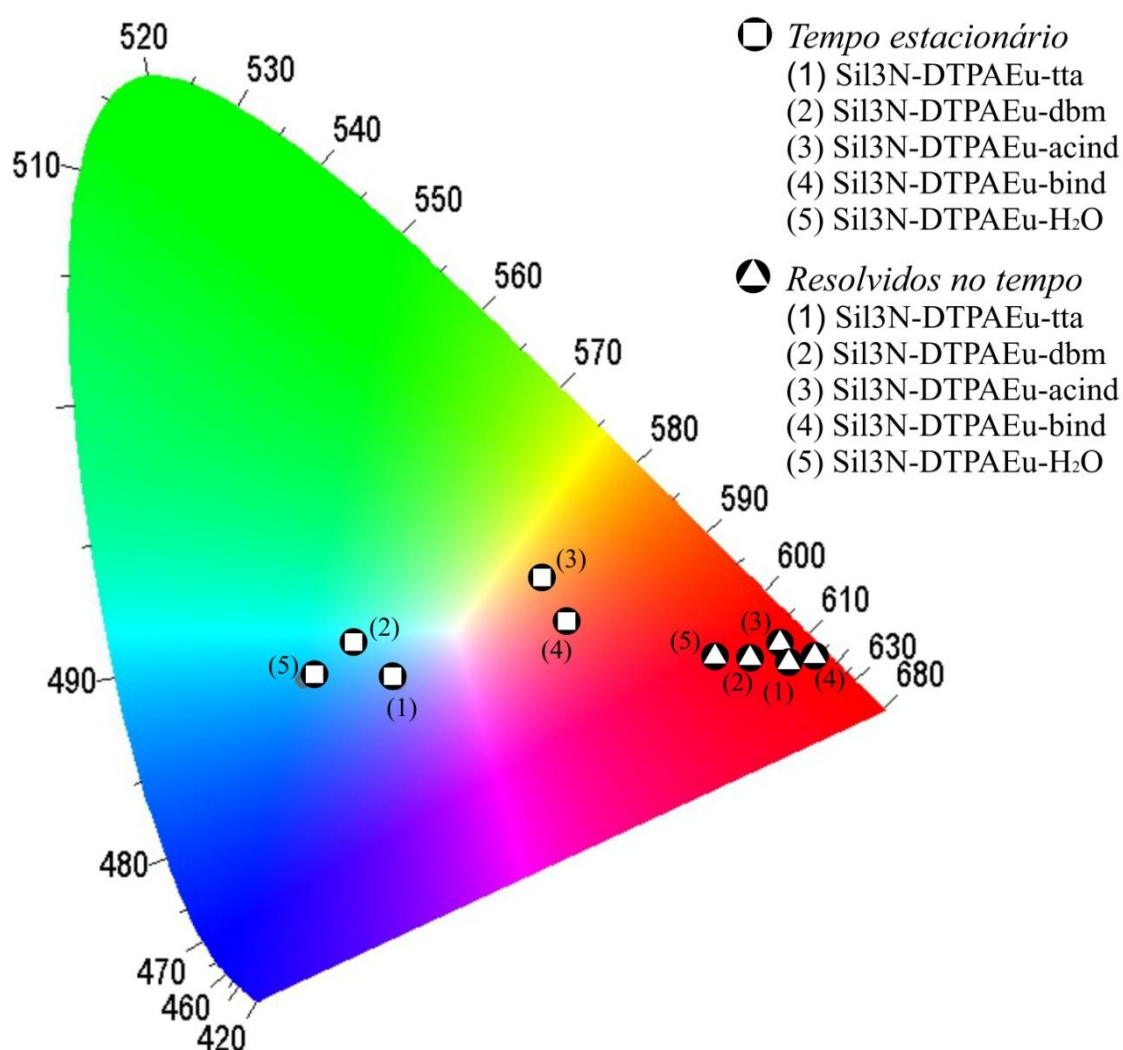


Figura 4.16. Diagrama de cromaticidade (x,y) para os materiais híbridos Sil3N-DTPAEu-dic, registrados a temperatura ambiente e sob excitação em 350 nm.

5. Conclusões

O processo de ativação e funcionalização da sílica gel com o agente sililante N-(3-trimetoxisililpropil)dietilenotriamina foi realizado com sucesso pela rota heterogênea de síntese, bem como a reação de acoplamento com o ligante aminopolicarboxilato. Através das reações de adsorção do íon Ln^{3+} e do ligante β -dicetonato, obteve-se os materiais híbridos Sil3N-DTPALn-dic.

A análise elementar do material híbrido Sil3N revelou que a molécula do agente sililante está ancorada covalentemente à superfície da sílica gel sugerindo a eficiência na etapa de silanização.

Através dos espectros de infravermelho foi possível observar a presença de todos os modos vibracionais característicos das estruturas propostas. Por outro lado à adsorção dos ligantes β -dicetonatos ocorreu em baixa quantidade devido ao grande impedimento estérico entre as cadeias do 3N e do DTPA, como consequência não foi possível identificar os modos vibracionais característicos de suas estruturas através do IV.

A confirmação da coordenação dos ligantes orgânicos pode ser inferida através da análise dos espectros de reflectância difusa, onde a banda larga é atribuída às transições ($S_0 \rightarrow S_1$) centradas nos ligantes, as quais surgem na mesma região que a dos complexos hidratados tomados como referência.

As propriedades fotoluminescentes dos novos materiais híbridos sintetizados Sil3N-DTPALn-dic foram avaliadas através dos espectros de excitação e emissão. Para os materiais contendo o íon Eu^{3+} , o material Sil3N-DTPAEu-tta apresentou o maior valor de η sugerindo significativa eficiência no processo de transferência de energia L-metal. Por outro lado, materiais Sil3N-DTPAEu-acind e Sil3N-DTPAEu-bind apresentaram valores baixos de η indicando a presença de um canal supressor de energia. Os espectros dos materiais Sil3N-DTPATb-dic são dominados pelas intensidades das bandas largas característica da sílica funcionalizada, as quais contribuem para o deslocamento da cor de emissão do material frente a cor verde esperada, proveniente dos complexos.

6. Referências bibliográficas

- ARAKAKI, L. N. H. e AIROLDI, C. O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros. *Química Nova*, v. 22, p. 246–253, 1999.
- ARDESTANI, M. S. et al. Novel and facile methods for the synthesis of DTPA-mono-amide: a new completely revised strategy in radiopharmaceutical chemistry. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 283, n. 2, p. 447–455, 2009.
- ARMELAO, L. et al. Photophysical properties and tunable colour changes of silica single layers doped with lanthanide(III) complexes. *Chemical communications*, n. 28, p. 2911–3, 2007.
- BINNEMANS, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chemical reviews*, v. 109, n. 9, p. 4283–374, 2009.
- BRITO, H. F. e LIU, G. K. Crystal field influence on the $^8S_{7/2}$ ground state splitting of Bk^{4+} in CeF_4 . *The Journal of Chemical Physics*, v. 112, n. 9, p. 4334, 2000.
- BUNZLI, J.-C. et al. Trivalent lanthanide ions: versatile coordination centers with unique spectroscopic and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 304, p. 66–74, 2000.
- BÜNZLI, J.-C. G. et al. Structural and photophysical properties of europium(III) mixed complexes with beta-diketonates and o-phenanthroline. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 208, p. 107–111, 1994.
- CARLOS, L. D. et al. Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: a bet on the future. *Advanced materials*, v. 21, n. 5, p. 509–34, 2009.
- CARLOS, L. D. et al. Progress on lanthanide-based organic-inorganic hybrid phosphors. *Chemical Society reviews*, v. 40, n. 2, p. 536–49, 2011.
- CARNALL, W. T. e CROSSWITHE, H. *Energy Level Structure and transition probabilities of the Trivalent Lanthanide in LaF_3* . Argonne Illinois: Argonne National Lab., 1977. p. 4493
- CHEN, X. et al. Syntheses, structural determination, and binding studies of binuclear eight-coordinate $(enH_2)[Gd^{III}_2(pdta)_2(H_2O)_2] \cdot 8H_2O$ and mononuclear nine-coordinate $(enH_2)[Gd^{III}(egta)(H_2O)]_2 \cdot 6H_2O$. *Journal of Coordination Chemistry*, v. 63, n. 22, p. 3897–3906, 2010.
- COSTA, I. F. Da. *Complexos de íons lantanídeos com EDTA covalentemente ligados a superfície da quitosana: Preparação e sensibilização da*

luminescência por ligantes β -dicetonatos. 2014. [Dissertação de Mestrado - Universidade Federal da Paraíba], João Pessoa.

CROSBY, G. A.; WHAN, R. E. e ALIRE, R. M. Intramolecular Energy Transfer in Rare Earth Chelates - Role of the Triplet State. *The Journal of Chemical Physics*, v. 34, n. 3, 1961.

CROSBY, G. A.; WHAN, R. E. e FREEMAN, J. J. Spectroscopic studies of Rare Earth chelates. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 743, n. 2, 1961.

FADEYEV, E. et al. Luminescent sol-gel materials based on lanthanide aminopolycarboxylates (Ln = Nd, Eu, Tb, Yb). *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2013.

FILHO, J. B. M. R. *Síntese, caracterização e estudo das propriedades fotoluminescentes de complexos de Európio com ligantes 2-acilindan-1,3-dionatos e heteroaromáticos*. 2011. [Dissertação de Mestrado - Universidade Federal da Paraíba], João Pessoa.

GAO, J. et al. Syntheses, structural determination, and binding studies of mononuclear nine-coordinate (enH₂) [Sm^{III} (egta)(H₂O)]₂ · 6H₂O and 2-D ladder-like nine-coordinate (enH₂) 1.5 [Sm^{III} (ttha)] · 4.5H₂O. *Journal of Coordination Chemistry*, v. 64, n. 13, p. 2234–2245, 2011.

GARCIA, J. M. et al. Blue emission in tetraethoxysilane and silica gels. *Material Chemistry and Physics*, v. 41, n. 95, p. 15–17, 1995.

GUO, X. et al. Incorporation of luminescent lanthanide complex inside the channels of organically modified mesoporous silica via template-ion exchange method. *New Journal of Chemistry*, v. 29, p. 1351–1358, 2005.

HNATOWICH, D. J. e LAYNE, W. W. The Preparation and Labeling of DTPA-Coupled Albumin. v. 33, p. 327–332, 1982.

JÚNIOR, F. A. S. *Síntese e propriedades fotoluminescentes de complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes fosfinóxidos*. Universidade Federal da Paraíba - [S.I.]. 2011.

JÚNIOR, F. A. S. et al. Energy Transfer Processes in Tb(III)-Dibenzoylmethanate Complexes with Phosphine Oxide Ligands. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 24, n. 4, p. 601–608, 2013.

KALTSOYANNIS, N. e SCOTT, P. *The f-Elements*. New York: Oxford University Press, 1999.

KODAIRA, C. A. *Síntese e Espectroscopia de Sistema envolvendo Tungstatos e íons Terras Raras*. Universidade de São Paulo - [S.I.]. 2003.

KRUPA, J. C. Spectroscopic Properties of Tetravalent Actinide Ions in Solids. *Inorganica Chimica Acta*, v. 139, p. 223–241, 1987.

LI, H. et al. Preparation and luminescence properties of in situ formed lanthanide complexes covalently grafted to a silica network. *New Journal of Chemistry*, v. 28, p. 1137–1141, 2004.

LI, Y.-Y.; YAN, B. e LI, Q.-P. Bifunctional heterometallic $\text{Ln}^{3+}\text{-Gd}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) hybrid silica microspheres: luminescence and MRI contrast agent property. *Dalton transactions*, v. 42, n. 5, p. 1678–86, 2013.

LIU, B. et al. Synthesis and structures of nine-coordinate $\text{K}[\text{Dy}(\text{Edta})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3 [\text{Dy}(\text{Ttha})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, and eight-coordinate $\text{NH}_4[\text{Dy}(\text{Cydt}) (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ complexes. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, v. 35, n. 6, p. 422–428, 2009.

MALTA, O. L. e CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. *Química Nova*, v. 26, n. 6, p. 889–895, 2003.

MARTINS, T. S. e ISOLANI, C. Terras Raras: Aplicações industriais e biológicas. v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A. e PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. *Química Nova*, v. 28, n. 3, p. 544–547, 2005.

RICHARDSON, F. S. Terbium(III) and Europium(III) Ions as Luminescent Probes and Stains for Biomolecular Systems. *Chemical Reviews*, v. 82, n. 5, p. 541–552, 1982.

SÁ FERREIRA, R. A. et al. A theoretical interpretation of the abnormal $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ intensity based on the Eu^{3+} local coordination in the $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ polyoxometalate. *Journal of Luminescence*, v. 121, n. 2, p. 561–567, 2006.

SÁ, G. F. DE et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coord. Chem. Rev.*, v. 196, p. 165–195, 2000.

SANCHEZ, C.; SHEA, K. J. e KITAGAWA, S. Recent progress in hybrid materials science. *Chemical Society reviews*, v. 40, n. 2, p. 471–2, 2011.

SANTA-CRUZ, P. A. e TELES, F. S. *SpectraLux Software v.2.0. Ponto Quântico Nanodispositivos*. Refice - PE: RENAMI, 2003.

SASTRI, V. S. et al. *Modern Aspects of Rare Earths and Their Complex*. 1^o ed. Amsterdam: Elsevier B. V., 2003. p. 569

TEOTONIO, E. E. S. *Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas*. 2004.

TEOTONIO, E. E. S. et al. Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis- and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior. *Journal of Luminescence*, v. 128, n. 2, p. 190–198, 2008.

WEISSMAN, S. I. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium. *The Journal of Chemical Physics*, v. 10, n. 4, p. 214, 1942.

WENZEL, T. J. et al. Solid-Phase Lanthanide Luminescence Detection in Liquid Chromatography. *Analytical Chemistry*, v. 70, n. 10, p. 2085–2091, 1998.

YAN, B. Recent progress in photofunctional lanthanide hybrid materials. *RSC Advances*, v. 2, n. 25, p. 9304, 2012.

YOLDAS, B. E. Photoluminescence in chemically polymerized SiO_2 and Al_2O_3 - SiO_2 systems. *Journal of Material Research*, v. 5, p. 1157–1158, 1990.

7. Anexo A

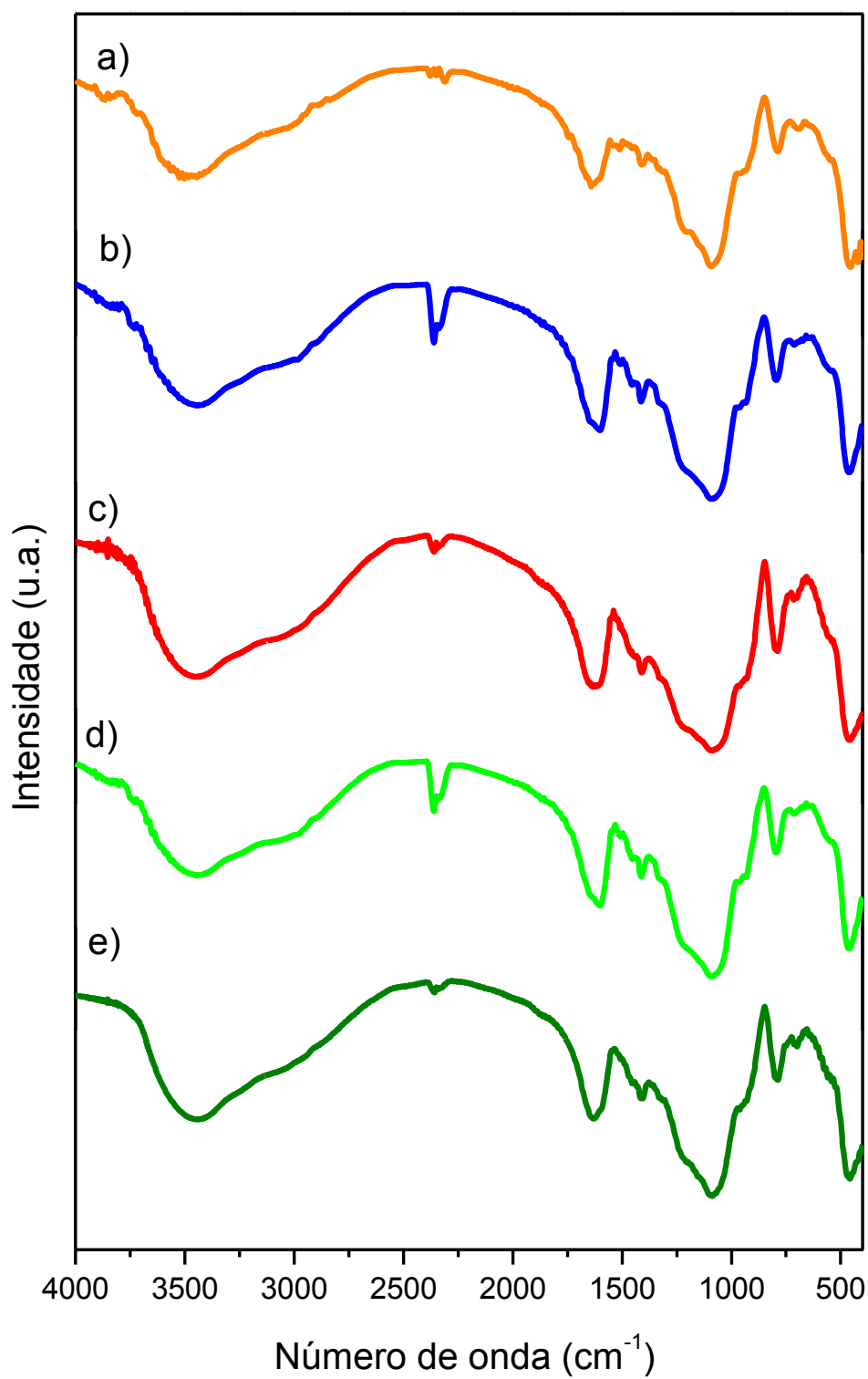


Figura A.1. Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras a) *Sil3N-DTPATb-H₂O* (—), b) *Sil3N-DTPATb-tta* (—), c) *Sil3N-DTPATb-dbm* (—), d) *Sil3N-DTPATb-acind* (—) e e) *Sil3N-DTPATb-bind* (—).

Número de onda (cm^{-1})

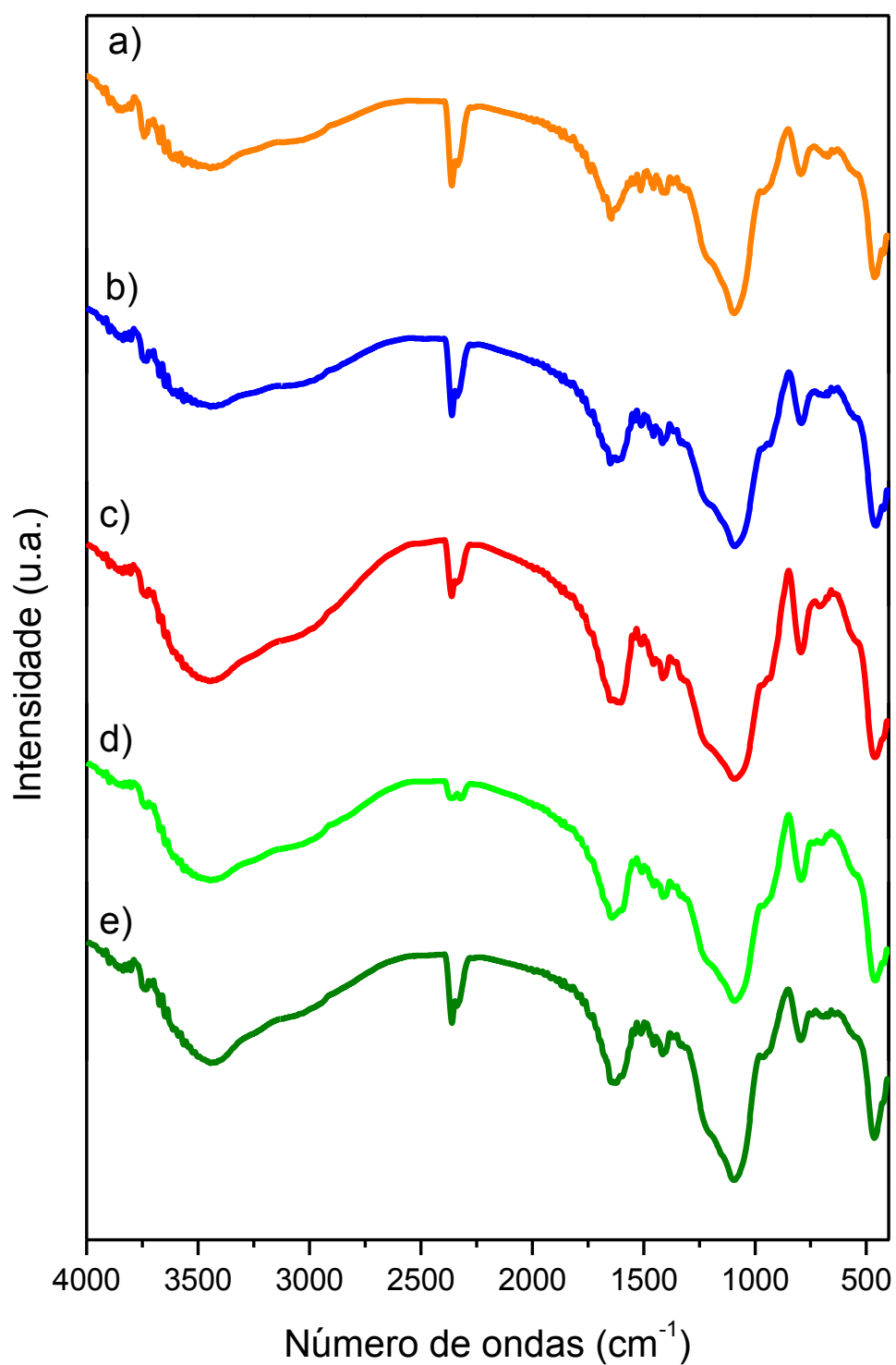


Figura A.2. Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras a) *Sil3N-DTPAGd-H₂O* (—), b) *Sil3N-DTPAGd-tta* (—), c) *Sil3N-DTPAGd-dbm* (—), d) *Sil3N-DTPAGd-acind* (—) e e) *Sil3N-DTPAGd-bind* (—).

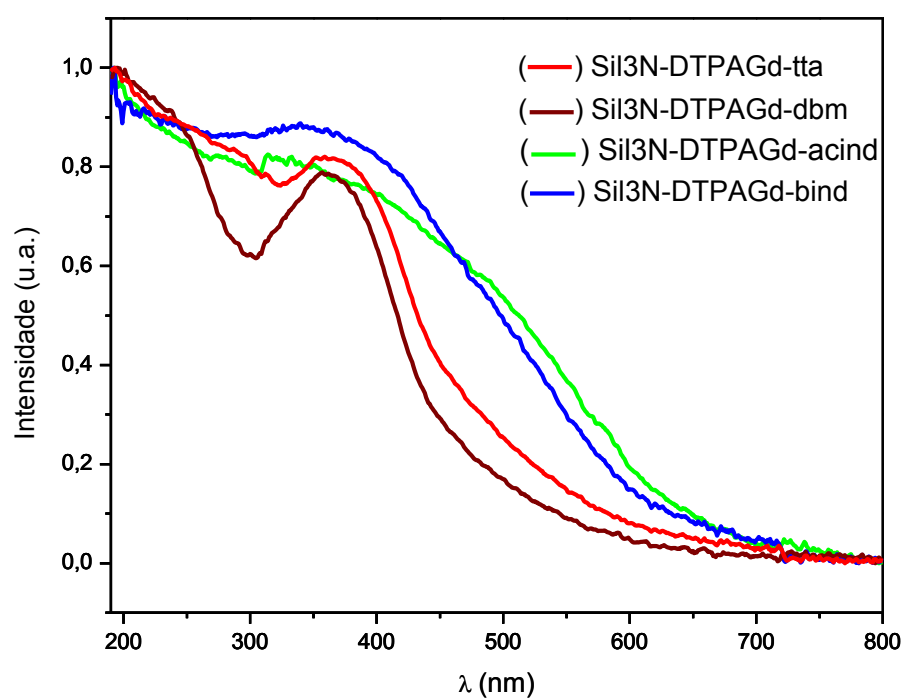


Figura A.3. Espectros de reflectância difusa das matrizes Sil3N-DTPAGd-tta (—), Sil3N-DTPAGd-dbm (—), Sil3N-DTPAGd-acind (—) e Sil3N-DTPAGd-bind (—).

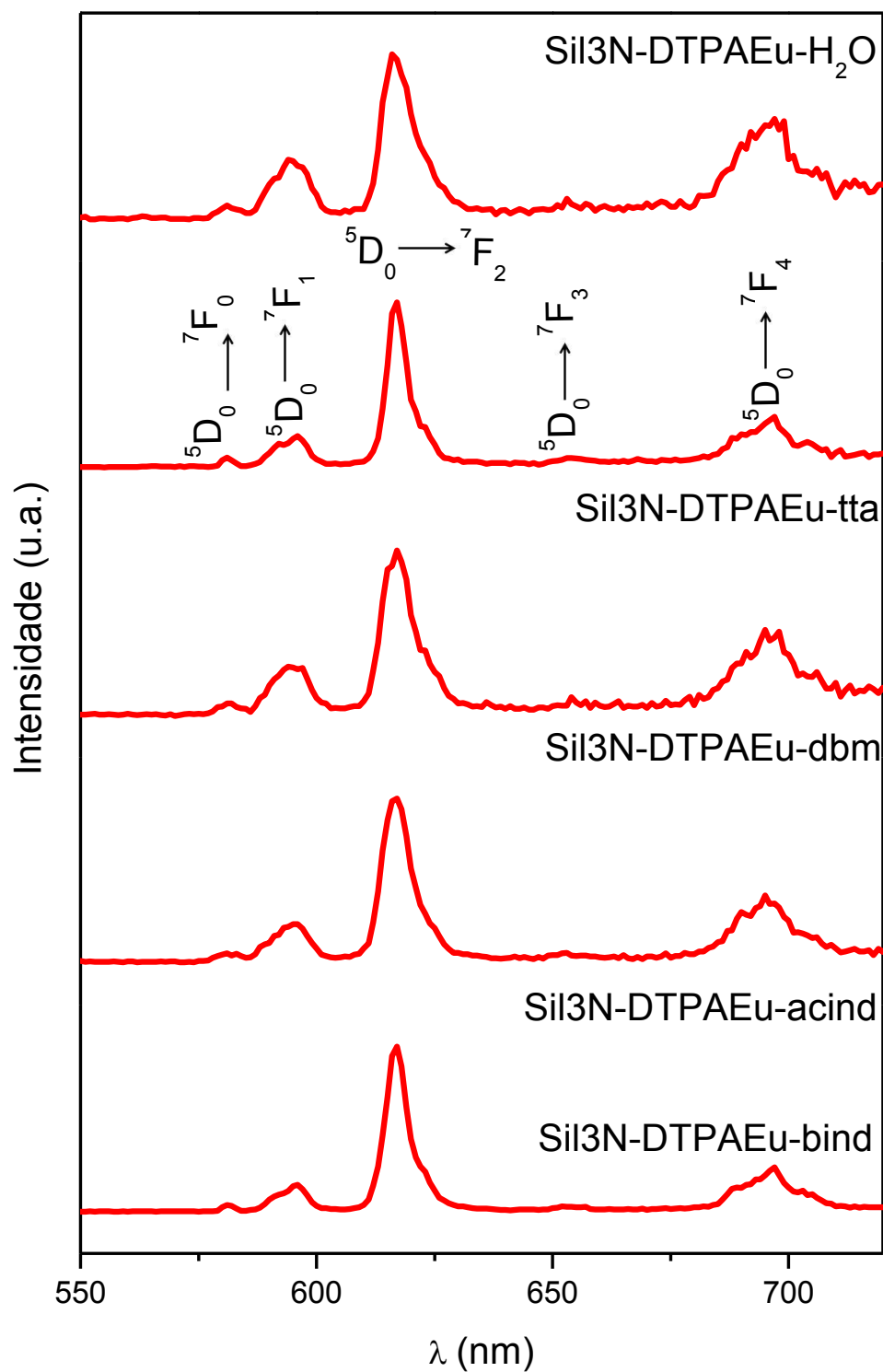


Figura A.4. Espectros de emissão resolvidos no tempo para os materiais híbridos Sil3N-DTPAEu-dic (dic = tta, dbm, acind e bind), registrados à temperatura ambiente sob emissões monitoradas nas transições da matriz e da antena, respectivamente.

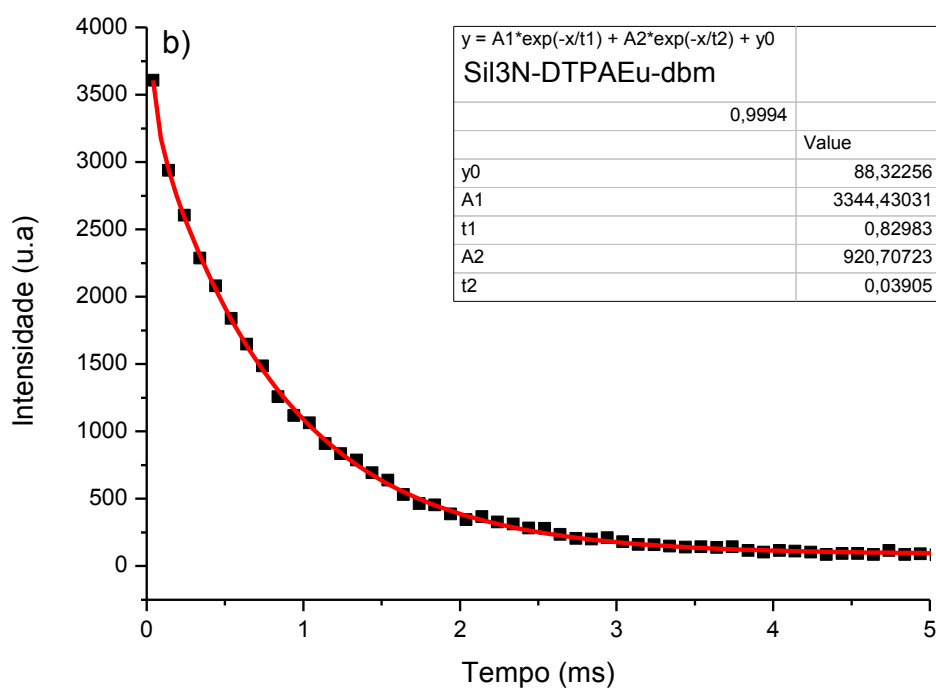
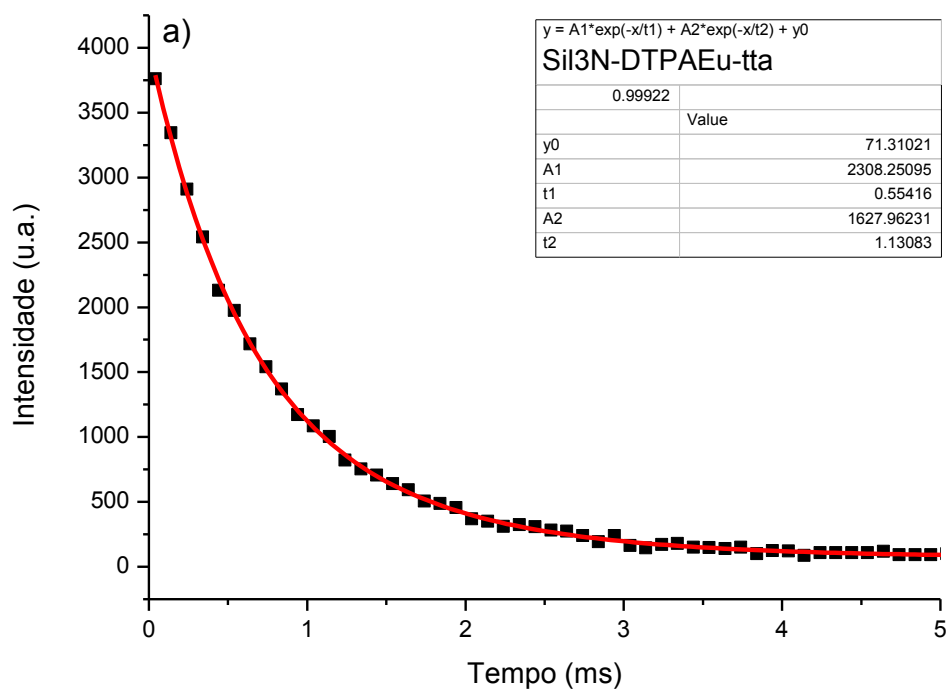


Figura A.5. Curvas de decaimento de Luminescência a temperatura ambiente (TA) dos níveis emissores para os materiais híbridos em a) Sil3N-DTPAEu-tta e b) Sil3N-DTPAEu-dbm.

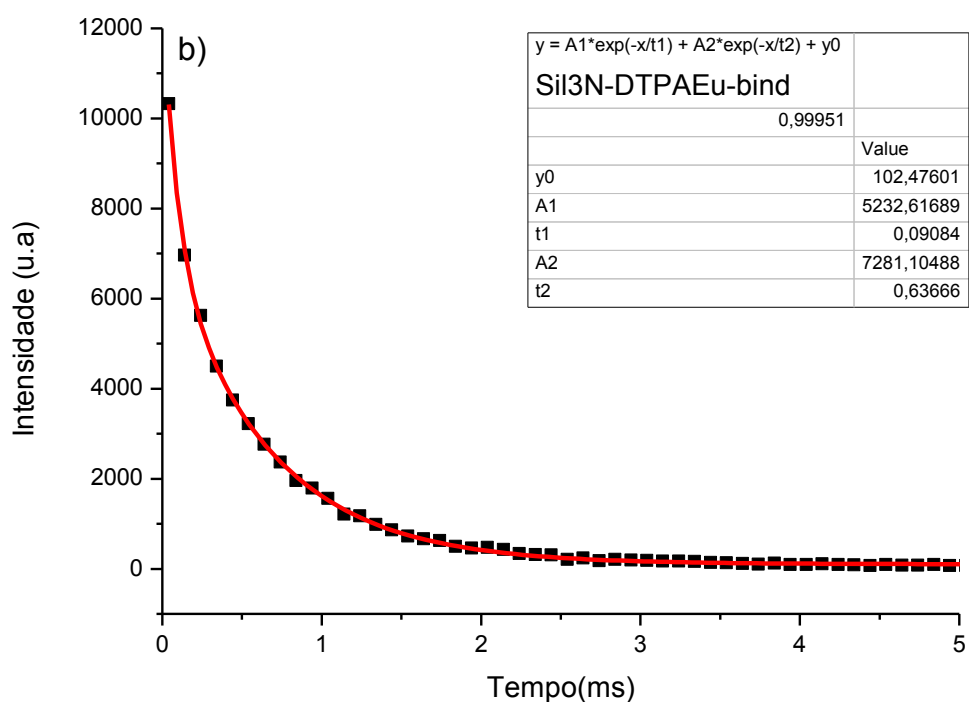
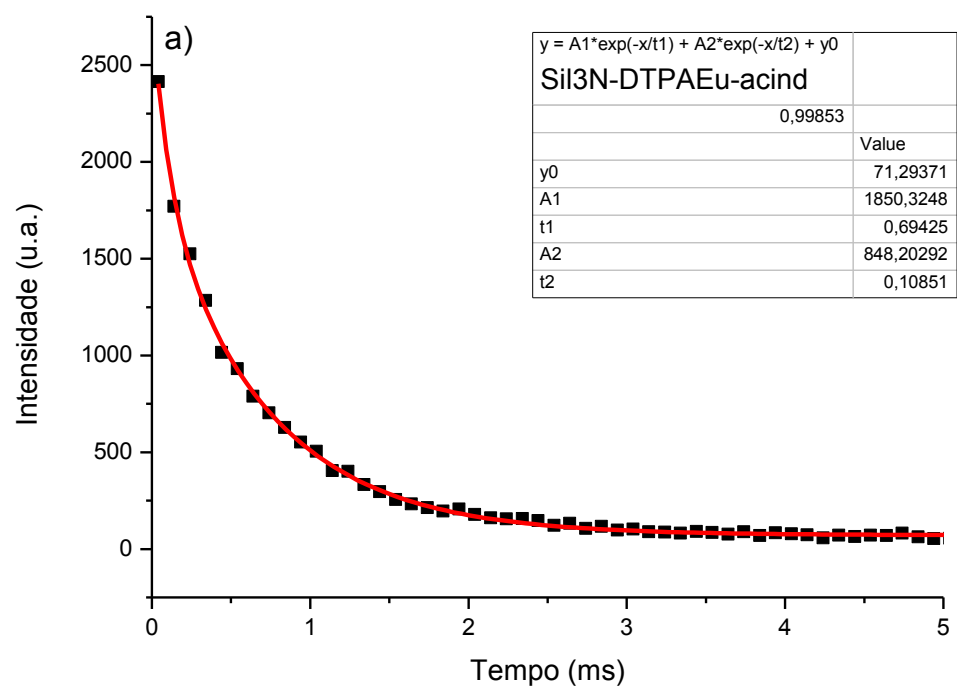


Figura A.6. Curvas de decaimento de Luminescência a temperatura ambiente (TA) dos níveis emissores para os materiais híbridos em a) Sil3N-DTPAEu-acind e b) Sil3N-DTPAEu-bind.

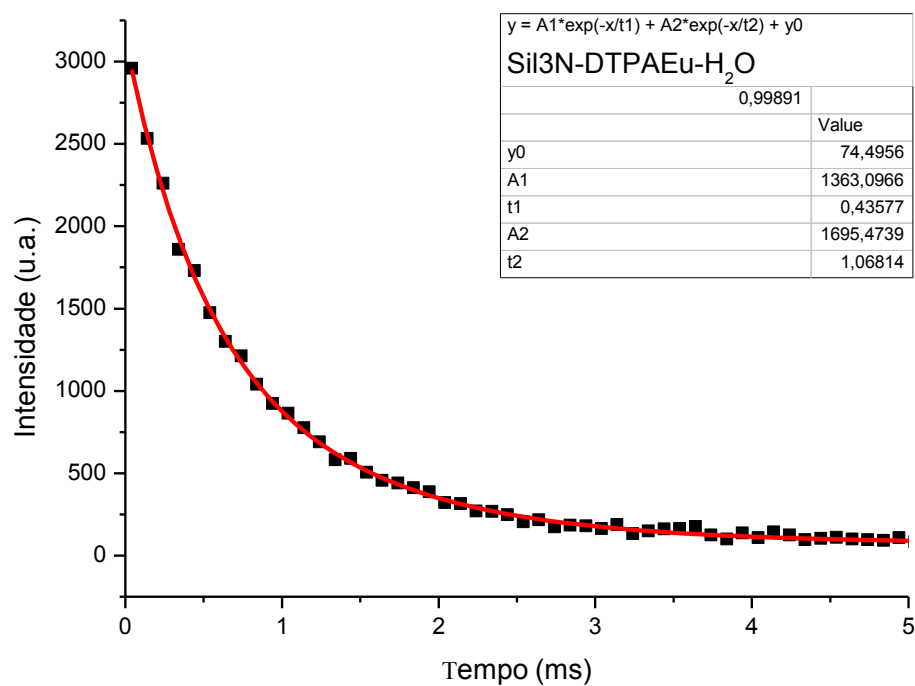


Figura A.7. Curva de decaimento de Luminescência a temperatura ambiente (TA) dos níveis emissores para o material híbrido Sil3N-DTPAEu-H₂O.